N° d'ordre : 154

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean SALARDENNE

1re Thèse - Contribution à l'Étude des propriétés galvanomagnétiques des couches minces déposées par vaporisation thermique sous vide. Influence des vapeurs résiduelles. - Essai de vérification de la théorie de Sondheimer.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. M. CAU, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. R. GUIZONNIER, Professeur . . . . . }

M. F. VALENTIN, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. J. RUAMPS, Professeur . . . . . }

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549626_0015

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

N° d'ordre 154

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Jean SALARDENNE

1re Thèse - Contribution à l'Étude des propriétés galvanomagnétiques des couches minces déposées par vaporisation thermique sous vide. Influence des vapeurs résiduelles. - Essai de vérification de la théorie de Sondheimer.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 28 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. M. CAU, Professeur . . . . . PRÉSIDENT

M. R. GUIZONNIER, Professeur . . . . . }

M. F. VALENTIN, Professeur . . . . . } EXAMINATEURS

M. J. RUAMPS, Professeur . . . . . }

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. DAURE..... Recteur honoraire de l'Académie de Caen
KASTLER..... Professeur à la Sorbonne
QUELET..... Professeur à la Sorbonne
PISOT..... Professeur à la Sorbonne
Mle JOSIEN..... Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM. DANGEARD ..... Botanique
GENEVOIS ..... Chimie biologique et Physique végétale
MILLOUX ..... Calcul infinitésimal
CAU ..... Physique expérimentale
BRUS..... Chimie
AVEL..... Zoologie et physiologie animale
ROUSSET..... Physique générale
ROGER ..... Mécanique rationnelle
WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
DUFRESNOY..... Mathématiques générales
LAFON ..... Physiologie générale
BOUNHIOL..... Biologie animale
SERVANT ..... Physique
CALAS ..... Chimie organique
GAY ..... Minéralogie
PACAULT..... Chimie physique
SCHOELLER..... Géologie
DAVID ..... Biologie végétale
COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
CAMBAR ..... Biologie animale
VIGNEAUX ..... Géologie
PANOUSE..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
RIBEREAU-GAYON..... Oenologie et Chimie agricole
RISS..... Mathématiques
GUIZONNIER..... Physique
HAGET..... Zoologie expérimentale
SEMIROT..... Astronomie
CHASTEL..... Physique nucléaire

MM.	HAGENMULLER.....	Chimie minérale
	ALLARD.....	Chimie
	CREAC'H.....	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE.....	Mécanique physique
	PATY.....	Chimie
	BORDES.....	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique -C.S.U. de Pau
	BAGANAS.....	Mathématiques
	VALENTIN.....	Radioélectricité
	ENNOUCHI.....	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME.....	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS.....	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU.....	Chimie physique
	LALANDE.....	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
	GOTTIS.....	Géologie dynamique
Mme	TISON.....	Calcul des probabilités
MM.	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE.....	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU.....	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN.....	Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE.....	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET.....	Physique
	VALADE.....	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER.....	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF.....	Chimie physique
	BOTHOREL.....	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.
	LASCOMBE	Chimie
	VINH MAU	Physique théorique

MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRE - M. DE PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	RIMPAULT	Mathématiques
	BARETS.....	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. De Pau
	METTETAL.....	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE.....	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENNRATH	Physique
	LEVEQUE.....	Géologie approfondie
	ANDRE.....	Biologie générale

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A Monsieur le Professeur GUIZONNIER

en respectueux hommage

PREMIERE THESE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COUCHES MINCES DEPOSEES PAR VAPORISATION THERMIQUE SOUS VIDE

INFLUENCE DES VAPEURS RESIDUELLES

ESSAI DE VERIFICATION DE LA THEORIE DE SONDHEIMER

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de M. le Professeur GUIZONNIER; qu'il trouve ici l'expression de ma très profonde et très respectueuse gratitude pour les facilités qu'il m'a procurées pour le mener à bien et les très nombreux encouragements et conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie M. le Professeur CAU de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury ainsi que MM. les Professeurs VALENTIN et RUAMPS qui ont bien voulu en faire partie. Leurs critiques constructives m'ont été très profitables.

M. le Professeur RUAMPS s'est chargé, en outre, de trouver le sujet faisant l'objet de la seconde thèse. Je lui en exprime ma vive reconnaissance.

Je tiens à remercier MM. ROUSSELET, LALANNE, BROUZENC, DANDONNEAU, DUMORA et PERROT pour leur collaboration amicale en ce qui concerne la partie expérimentale.

Que tous les membres du Laboratoire trouvent ici l'expression de ma très vive gratitude pour les témoignages d'amitié qu'ils ont su me manifester en diverses occasions; qu'ils soient assurés que cela m'a été précieux et que je ne saurais l'oublier.

M. PHILADELPHE a mis maintes fois sa compétence technique à mon service. Il a toujours été, quand il s'agissait de la réalisation des montages, un collaborateur dévoué et précieux. Je lui en suis très reconnaissant.

SOMMAIRE

				Pages
- INTRODUCTION GENERALE				
- PREMIERE PARTIE - INTRODUCTION THEORIQUE				1
CHAPITRE	I	-	GENERALITES	3
	I	-	Intérêt de l'étude des couches minces. Résultats antérieurs	3
	II	-	Intérêt de l'étude de l'effet Hall	4
CHAPITRE	II	-	ETUDE THEORIQUE DE LA CONDUCTIBILITE ET DE L'EFFET HALL. CAS DES COUCHES MINCES	5
	I	-	Théorie simplifiée : gaz d'électrons libres. Introduction de la mécanique quantique. Théorie de Sondheimer	5
	A	-	Conductivité	5
	B	-	Coefficient de Hall	6
	C	-	Introduction de la mécanique quantique	6
	D	-	Cas des couches minces. Théorie de Sondheimer	7
	II	-	Influence du potentiel périodique du réseau : théorie des bandes	9
	A	-	Généralités	9
	B	-	Conductivité et coefficient de Hall lorsque les surfaces d'énergie constante sont sphériques	11
	C	-	Conductivité et coefficient de Hall lorsque les surfaces d'énergie constante ne sont pas sphériques	18
	D	-	Propriétés de transport dans les couches minces semiconductrices	19
- DEUXIEME PARTIE - TECHNIQUE EXPERIMENTALE				21
CHAPITRE	I	-	PREPARATION DES COUCHES MINCES	23
	I	-	Support de la couche mince	23
	A	-	Choix de la nature du support	23
	B	-	Préparation du support	24
	II	-	Vaporisation thermique sous vide	26
	A	-	Groupes de pompage	26
	B	-	Dispositifs d'évaporation	26
	C	-	Mesure de l'épaisseur	32
CHAPITRE	II	-	DISPOSITIFS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE ET DU COEFFICIENT DE HALL	38
	I	-	Généralités	38

B - Coefficient de Hall 39
C - Effets secondaires 40
D - Forme des couches. Réalisation des contacts 42

II - Dispositifs de mesure à température ambiante 43
A - Mesure à l'extérieur de l'enceinte à vide 43
B - Mesure à l'intérieur de l'enceinte à vide 46

III - Dispositifs de mesure aux basses températures 47
A - Refroidissement par vapeurs d'azote 47
B - Refroidissement dans l'enceinte à vide 49

TROISIEME PARTIE - ETUDE DES COUCHES MINCES DE BISMUTH ET DE TELLURE. INFLUENCE DES VAPEURS RESIDUELLES SUR LEURS PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES 53

CHAPITRE I - INTRODUCTION 55

I - Classification des solides 55
II - Propriétés semiconductrices d'un semimétal en couches minces 55

CHAPITRE II - BISMUTH 57

I - Introduction 57
A - Structure de bandes 57
B - Propriétés galvanomagnétiques du Bismuth à l'état massif 58
C - Propriétés galvanomagnétiques des couches minces de Bismuth 60
D - Premiers résultats expérimentaux 60

II - Etude expérimentale des propriétés galvanomagnétiques des couches minces de bismuth 61
A - Conditions expérimentales 61
B - Evolution des propriétés galvanomagnétiques en fonction du temps de vieillissement des couches 63
C - Propriétés galvanomagnétiques en fonction de l'épaisseur des couches. Influence des conditions de condensation sous vide 67

III - Discussion des hypothèses énoncées concernant l'action des impuretés et la structure cristalline des couches 72
A - Hypothèse faisant intervenir le taux d'impuretés piégées 72
B - Hypothèse faisant intervenir la structure cristalline des couches 80
C - Justification expérimentale des hypothèses énoncées 82

IV - Confrontation de ces hypothèses avec celles formulées avant ce mémoire, susceptibles de rendre compte des résultats obtenus. 85
A - Théorie de Sondheimer généralisée aux semi-conducteurs 85
B - Structure polycristalline, joints intergrains 86
C - Variation de l'orientation des microcristaux constituant la couche mince 87
D - Influence des vapeurs résiduelles 87
V - Conclusion - Modèle théorique proposé pour les couches minces de bismuth condensées sous vide 89

CHAPITRE III - TELLURE ..... 89'
I - Introduction ..... 89'
II - Structure des bandes ..... 89'
III - Résultats expérimentaux 90
A - Technique expérimentale 90
B - Résultats obtenus 91
IV - Essai d'interprétation des résultats obtenus 93
V - Conclusion 95

QUATRIEME PARTIE - ESSAI DE VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA THEORIE DE SONDHEIMER DANS LE CAS DES COUCHES MINCES D'ARGENT. POSSIBILITE D'UNE LIMITATION INTERNE DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS 97

CHAPITRE I - INTRODUCTION 99
I - Résultats antérieurs 99
II - Intérêt de cette étude 100

CHAPITRE II - ANALYSE DES RESULTATS THEORIQUES ET DES POSSIBILITES DE VERIFICATION EXPERIMENTALE 103
I - Résultats théoriques 103
II - Analyse des conditions de vérification expérimentale 105
A - Conductivité 105
B - Coefficient de Hall 105
C - Mobilité 105
D - Impuretés et dislocations 106
III - Méthodes expérimentales 108

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX. VERIFICATION DES THEORIES DE FUCHS-SONDHEIMER 109

I - Résultats expérimentaux concernant les couches condensées sur verre et mesurées sous vide à température ordinaire 109
A - Conditions de préparation des couches 110
B - Résultats expérimentaux 111
C - Conclusion : améliorations à apporter aux conditions expérimentales 116

II - Couches condensées sur mica et mesurées sous vide à température variable 116

A - Conditions de préparation des couches 116
B - Etude de la structure cristalline des couches 117
C - Résultats expérimentaux : vérification des théories de Fuchs-Sondheimer 118

III - Conclusion 120

CHAPITRE IV - ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS AUX COUCHES RICHES EN DEFAUTS DE RESEAU. POSSIBILITES D'UNE LIMITATION INTERNE DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS 123

I - Analyse des résultats expérimentaux quand le libre parcours moyen est fortement influencé par les défauts de réseau. 123
A - Résistivité 123
B - Coefficient de Hall et mobilité 126

II - Limitation interne du libre parcours moyen des électrons 127
A - Diverses hypothèses susceptibles de permettre une interprétation des résultats obtenus 127
B - Limitation du libre parcours moyen des électrons par les défauts de réseau 128

CHAPITRE V - CONCLUSION 131

CONCLUSION GENERALE 133

A N N E X E S 137

ANNEXE I - THEORIE DE SONDHEIMER 139

ANNEXE II - DISPOSITIF D'AVERTISSEMENT DE NIVEAU DANS UN RESERVOIR CONTENANT DE L'AZOTE LIQUIDE 147

ANNEXE III - CALCUL SIMPLIFIE DU LIBRE PARCOURS MOYEN, LORS DE LA CONDENSATION SOUS VIDE, D'UNE MOLECULE DE GAZ RESIDUEL DANS LE JET DES VAPEURS METALLIQUES L53

BIBLIOGRAPHIE 157

PREMIERE PARTIE

INTRODUCTION THEORIQUE

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION THÉORIQUE

INTRODUCTION GENERALE

Les nombreux résultats expérimentaux accumulés depuis déjà quelques années et qui concernent l'étude des couches minces métalliques ou semiconductrices ne conduisent pas toujours à une interprétation simple. Il est symptomatique que la plupart des auteurs faisant une mise au point sur les propriétés d'un matériau donné, délaissent habituellement les résultats obtenus sur les couches minces de ce matériau du fait de la trop grande diversité des résultats obtenus en ce cas. Cette diversité est la conséquence du grand nombre de paramètres intervenant lors de la préparation des couches par condensation sous vide, technique la plus fréquemment utilisée.

Cet état de fait conduit à des procédés d'étude partant respectivement de deux points de vue :

- l'un axé sur la théorie concerne la production de couches se rapprochant le plus possible du modèle théorique;
- l'autre, visant les applications, tend à mettre en évidence des propriétés particulières de couches formées dans des conditions déterminées.

C'est cette façon de penser qui avait amené M. le Professeur GUIZONNIER à faire entreprendre l'étude des couches minces dans son laboratoire : ce sujet, intéressant du point de vue théorique, pouvait être à la base de réalisations pratiques concernant les recherches du laboratoire puisque une partie de celui-ci se consacre à l'étude des asservissements et que les couches minces peuvent remplir avec succès, dans de nombreux cas, le rôle de capteur-traducteur.

M. le Professeur GUIZONNIER nous avait donc proposé l'étude de couches minces et en particulier nous devions déterminer dans quelle mesure les conditions de préparation pouvaient permettre d'obtenir des couches conformes au modèle idéal utilisé dans la théorie de limitation du libre parcours moyen des porteurs par l'épaisseur.

La première partie de ce travail permettra de survoler les principales théories mises en jeu par la suite, tandis que nous avons groupé dans la deuxième partie, dans le but d'alléger l'exposé des résultats expérimentaux, tout ce qui concerne la description détaillée des techniques expérimentales.

L'étude des couches minces de bismuth fera principalement l'objet de la troisième partie. Cette étude, abordée lors de notre thèse de 3ème cycle du point de vue des applications, nous a paru, par ses résultats, devoir être poursuivie de façon plus détaillée. Cette analyse sera menée jusqu'à ce qu'il soit possible, à partir des propriétés du métal constituant la couche mince pris à l'état massif d'une part, et de considérations théoriques, d'autre part, de rendre compte des phénomènes observés.

La quatrième partie est un essai de vérification de la théorie de SONDHEIMER. Les premières séries d'expériences nous ont montré progressivement en quelles conditions expérimentales nous devions opérer pour atteindre le but proposé. Si les couches formées dans les conditions expérimentales les plus évoluées semblent conformes au modèle théorique, la justification des résultats obtenus dans les autres cas n'en sera pas, pour autant, négligée.

CHAPITRE I

GENERALITES

I - INTERET DE L'ETUDE DES COUCHES MINCES. RESULTATS ANTERIEURS.

L'étude des couches minces présente l'intérêt de réaliser une comparaison directe entre une dimension géométrique de l'échantillon : l'épaisseur, et une grandeur caractéristique intervenant dans les théories concernant les propriétés de transport : le libre parcours moyen des porteurs de charge; celui-ci est défini comme étant la distance moyenne parcourue par chaque porteur entre deux changements successifs d'état énergétique. Les résultats, obtenus expérimentalement, sur des couches minces métalliques, par de nombreux chercheurs, ont mis en évidence un accroissement important de la résistivité accompagnant la diminution d'épaisseur. THOMSON (1) fut le premier à suggérer que cet accroissement pouvait résulter de la limitation du libre parcours moyen par les surfaces de la couche mince. Cette théorie, développée principalement par DINGLE (2) et FUCHS (3) a été étendue aux propriétés galvanomagnétiques par CHAMBERS (4) Mac DONALD et SARGINSON (5) et SONDHEIMER (6). En ce qui concerne la conductibilité, des vérifications expérimentales des variations prévues théoriquement ont pu être obtenues (7) à (9). La variation théorique du coefficient de Hall a pu être observée principalement dans le cas de métaux alcalins (10). Des études expérimentales sur des couches minces semiconductrices (11) (12) ont nécessité l'extension de la théorie à ce cas (13) à (15).

II - INTERET DE L'ETUDE DE L'EFFET HALL.

L'étude de l'effet Hall, ajoutée à celle de la conductibilité, apporte très généralement un complément d'information intéressant. Il peut, en particulier, dans les cas simples, permettre le calcul du nombre d'électrons de conduction et la détermination d'autres paramètres importants, comme la mobilité. Dans les cas plus complexes où plusieurs types de porteurs de charge interviennent, il permet, au moins, de préciser quel type de porteurs prédomine. Dans le cas des couches minces d'un métal monovalent, l'accroissement de la résistivité, quand l'épaisseur diminue, peut être dû à des effets de structure (défauts de réseau, dislocations, etc...). L'augmentation du coefficient de Hall, dans ce cas d'un métal monovalent, ne peut guère s'expliquer par un autre effet que la limitation du libre parcours moyen.

L'étude simultanée de la conductibilité et de l'effet Hall, complétée éventuellement par le phénomène de magnétorésistance, paraît donc fructueuse. Elle sera appliquée, dans le présent travail, au cas de couches minces de Bismuth, Tellure et Argent. Suivant que notre étude expérimentale portera sur l'Argent ou sur le Bismuth par exemple nous pourrons utiliser soit les résultats de la théorie de l'électron libre avec le calcul correspondant dans le cas des couches minces, soit ceux de la théorie des bandes avec l'extension, à ce cas, des résultats relatifs aux couches minces. Aussi, avant de préciser les conditions exactes de l'étude expérimentale, nous allons rappeler les améliorations successives apportées à la théorie des propriétés de transport, améliorations introduites dans le but de mieux rendre compte des résultats expérimentaux obtenus. Nous rappellerons brièvement le calcul de la conductivité et du coefficient de Hall dans le cadre de la théorie de l'électron libre et le passage à la mécanique quantique et à la théorie des bandes (16).

CHAPITRE II

ETUDE THEORIQUE DE LA CONDUCTIBILITE ET DE L'EFFET HALL CAS DES COUCHES MINCES

I - THEORIE SIMPLIFIEE : GAZ D'ELECTRONS LIBRES. INTRODUCTION DE LA MECANIQUE QUANTIQUE. THEORIE DE SONDHEIMER.

A/ Conductivité

Le courant électrique résulte de l'action d'un champ de forces extérieures sur les porteurs de charge considérés comme étant libres de se mouvoir à l'intérieur du métal. On définit un libre temps moyen τ comme étant l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions. Si un champ électrique $\vec{E}$ est appliqué, la force en résultant sur chaque électron est $\vec{F} = - e \vec{E}$ d'où une composante de la vitesse de l'électron suivant la direction $\vec{E}$: $\vec{v} = - \frac{e \tau}{m} \vec{E}$.

La densité de courant étant $\vec{J} = - n e \vec{v}$ peut alors être obtenue en fonction de $\vec{E}$:

$$\vec{J} = \frac{ne^2 \tau}{m} \vec{E}$$

On définit alors la conductivité σ comme étant le coefficient de proportionnalité reliant $\vec{J}$ à $\vec{E}$. Soit :

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m} \qquad (1)$$

Si l'on définit un libre parcours moyen λ par $\lambda = \tau \cdot v$, v étant la vitesse moyenne électronique, on obtient, de plus

$$\sigma = \frac{ne^2 \lambda}{mv} \qquad (2)$$

B/ Coefficient de Hall :

Soit une couche métallique d'épaisseur ε .

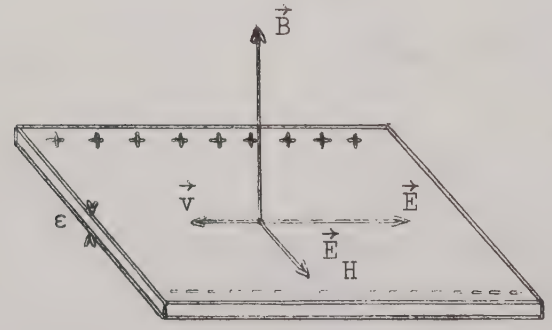


Figure 1

Si, perpendiculairement au champ électrique $\vec{E}$ on fait agir une induction magnétique $\vec{B}$, la disposition étant celle de la figure 1, la force s'exerçant sur un électron devient : $\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$.

Si on appelle $\vec{E}_H$ le champ de Hall, apparaissant transversalement, on obtient :

$$e\,\vec{v} \wedge \vec{B} = -e\,\vec{E}_H$$

d'où :

$$\vec{E}_H = -\frac{1}{ne}\,\vec{B} \wedge \vec{J}.$$

Soit, avec la configuration choisie, $E_H = -\frac{1}{ne} B.J.$

Le coefficient de Hall, défini comme étant le coefficient de proportionnalité entre le champ de Hall et le produit de l'induction par la densité de courant * , est donné par :

$$R_H = -\frac{1}{n\,e} \qquad (3)$$

C/ Introduction de la mécanique quantique :

Les difficultés rencontrées pour expliquer, à partir de cette théorie élémentaire, certaines propriétés des métaux, en particulier la

* *Il est défini du point de vue des grandeurs expérimentales par la relation* $V_H = R_H \frac{I\,B}{\varepsilon}$ *, cela revient au même.*

chaleur spécifique, ont conduit à certaines améliorations. L'avènement, en particulier, de la mécanique quantique a permis de lever bien des difficultés. On associe à chaque électron une longueur d'onde $\lambda = \frac{h}{p}$, h constante de Planck et $\vec{p} = m\vec{v}$ quantité de mouvement de l'électron. L'énergie des électrons, enfermés dans l'échantillon métallique, ne peut plus alors prendre une valeur quelconque, mais, seuls, certains états d'énergie sont permis. Le principe d'exclusion de PAULI interdit alors à 2 électrons d'occuper simultanément le même état quantique d'énergie. La statistique de FERMI-DIRAC montre que tous les élec - trons occupent, au 0° absolu, tous les états d'énergie permis les plus bas jusqu'à un certain niveau d'énergie E_F, appelé niveau de FERMI. Quand la température varie si f(E) est la probabilité pour que le niveau d'énergie E soit occupé, k la constante de BOLTZMANN, T la température absolue, la répartition électronique se fait suivant la loi :

$$f(E) = \frac{1}{\exp. \frac{E - E_F}{k\,T} + 1}$$

D/ Cas des couches minces. Théorie de SONDHEIMER.

La théorie du gaz d'électrons libres, améliorée par l'emploi de la mécanique quantique, peut servir de point de départ pour le calcul de l'effet de limitation du libre parcours moyen des électrons par les surfaces d'une couche mince (6). Les résultats obtenus ne seront évi - demment applicables qu'aux métaux monovalents, dont les propriétés sont bien décrites par la théorie simplifiée.

Considérons une couche mince d'un tel métal. Plaçons-nous dans le cas de la disposition géométrique représentée figure 1, c'est-à-dire que les surfaces de la couche étant parallèles au plan x o y, nous appliquons un champ électrique $\vec{E}$ (E_x E_y O) et une induction magnétique $\vec{B}$ (O O B).

La fonction de distribution des électrons f est alors différente de la fonction f_o à l'équilibre :

$$\left(f_o = \frac{1}{\exp \frac{E - E_F}{k\,T} + 1}\right) \qquad f = f_o + f_1\,(\vec{v}, z)$$

où le fait que f_1 dépende de z exprime l'influence de la limitation du libre parcours moyen des électrons par les surfaces de la couche. L'équation de BOLTZMANN, régissant l'état d'équilibre, s'écrit alors:

$$-e\,(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \cdot \overrightarrow{\text{grad}_p}\, f + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}_z}\, f = -\frac{f_1 - f_o}{\tau}$$

La résolution * de cette équation, en tenant compte des conditions aux limites imposées par les surfaces de la couche, conduit finalement aux solutions suivantes. Si k et β sont respectivement égaux à $\frac{\varepsilon}{\lambda}$ et $\frac{\varepsilon}{r}$ ($r = \frac{mv}{eB}$ est le rayon de l'orbite électronique), avec $s = k + i\beta$, $\Phi(s)$ étant tel que

$$\frac{1}{\Phi(s)} = \frac{1}{s} - \frac{3}{8s^2} + \frac{3}{2s^2} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) e^{-st}\, dt$$

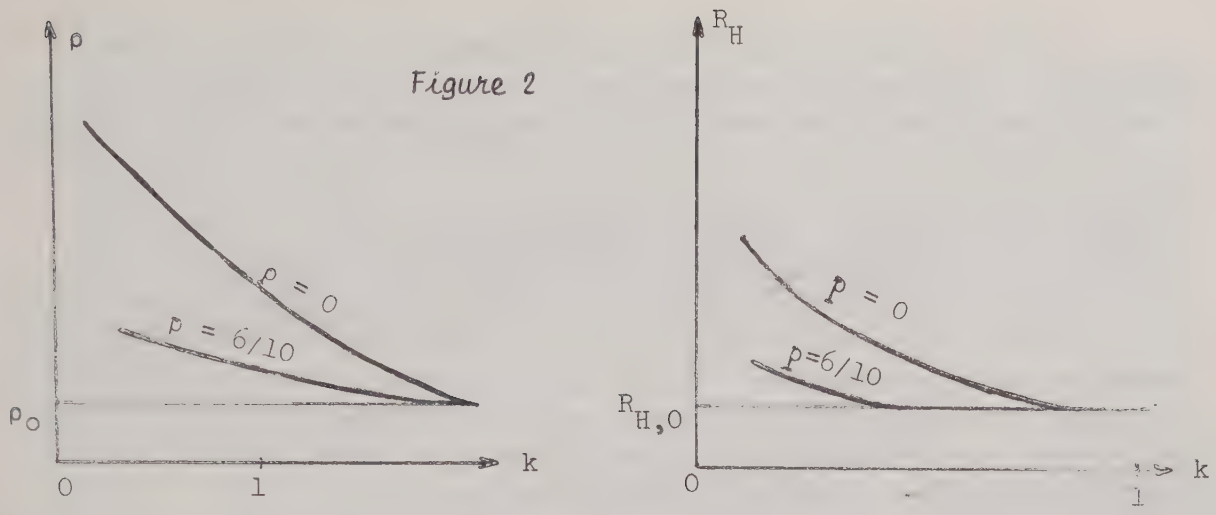
enfin $\mathcal{R}$ et $\mathcal{J}$ désignant respectivement les parties réelle et imaginaire de $\Phi(s)$, on obtient, en affectant de l'indice 0 les coefficients relatifs à l'état massif :

$$\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\sigma_o}{\sigma} = \frac{\mathcal{R}[\Phi(S)]}{k} \text{ et } \frac{R_H}{R_{H,O}} = -\frac{\mathcal{J}[\Phi(S)]}{\beta}$$

La solution quantitative par intégration numérique, donne pour les courbes de ρ et R_H en fonction de $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ l'allure ci-après, p représentant la fraction des électrons réfléchis par les surfaces de la couche suivant les lois habituelles de la réflexion (Figure 2).

* *Elle est donnée en détail dans l'Annexe I*

Figure 2



Variation de la résistivité et du coefficient de Hall quand l'épaisseur devient inférieure au libre parcours moyen.

p = 0 cas de la réflexion diffuse

$p = \frac{n}{10}$, p électrons sont réfléchis par les surfaces suivant les lois habituelles de la réflexion.

II - INFLUENCE DU POTENTIEL PERIODIQUE DU RESAU : THEORIE DES BANDES

A/ Généralités :

Dans cette théorie, l'influence du potentiel périodique du cristal sur la propagation de l'onde associée à l'électron est considérée; les électrons sont supposés être faiblement liés aux ions du réseau et les interactions entre électrons sont négligées. Le problème est alors analogue à celui de l'irradiation d'un cristal par des rayons X. Dans certaines conditions, l'onde incidente est réfléchie par les plans du réseau cristallin, et il en résulte une onde stationnaire, ce qui provoque des discontinuités dans la distribution énergétique des états quantiques permis où les énergies sont alors réparties en bandes permises et interdites; la statistique de FERMI DIRAC est alors appliquée à ces niveaux d'énergie.

Une construction, à partir du réseau réciproque, permet de déterminer pour quels vecteurs d'onde la réflexion intervient. Cette construction découpe l'espace des moments en zones, appelées zones de BRILLOUIN, dont les limites correspondent à une discontinuité d'énergie. Lorsque dans l'espace des moments, le vecteur d'onde franchit une limite de zone, l'électron correspondant, dans la répartition énergétique des états quantiques, saute d'une bande permise à la bande permise supérieure en franchissant l'intervalle interdit. On associe donc une zone à chaque bande. Cependant, toutes les zones sont équivalentes et on ne considère en général que la première zone de BRILLOUIN. Elle comprend alors autant d'états quantiques disponibles que le réseau du cristal compte de mailles; deux électrons de spins opposés peuvent prendre place dans chaque état quantique.

Il peut être montré qu'une bande pleine ne participe pas à la conductibilité et que, dans ces conditions, les seuls électrons à considérer pour l'étude des propriétés de transport sont ceux qui occupent les niveaux d'énergie les plus élevés. On répartit alors ces électrons dits de valence, contenus dans la bande la plus haute, dans les états quantiques de la zone de BRILLOUIN suivant la statistique de FERMI. Plusieurs cas peuvent se présenter.

1°/ Les surfaces d'énergie constante sont sphériques.

Si la surface d'énergie de FERMI qui contient, à l'intérieur de la zone de BRILLOUIN, tous les électrons de valence est sphérique alors le calcul des propriétés de transport est aisé, surtout si on considère un libre temps moyen constant. Nous montrerons que, en ce cas, la théorie de l'électron libre et la théorie de SONDHEIMER, exposées ci-dessus, s'appliquent à condition de remplacer la masse réelle de l'électron par la masse apparente.

2°/ Les surfaces d'énergie constante ne sont pas sphériques.

C'est le cas le plus fréquent, dû à la forte influence des limites de zone. Le calcul est alors plus complexe. Il faut définir un tenseur de masse effective et toutes les grandeurs sont obtenues sous cette même forme. Le calcul doit être fait pratiquement pour chaque cas particulier en faisant des hypothèses sur la forme exacte de la surface de FERMI (on la suppose généralement composée d'un ou plusieurs ellipsoïdes).

Le calcul de l'effet de limitation du libre parcours moyen a été généralisé à ce cas (13) (14). Nous résumerons le calcul fait par HAM et MATTIS (15) à partir de surfaces d'énergie ellipsoïdales.

B/ Conductivité et coefficient de Hall lorsque les surfaces d'énergie constante sont sphériques :

On définit la masse apparente, à partir des forces extérieures appliquées, considérées comme des perturbations, par :

$$\text{m apparente} = m^* = \frac{\vec{F}}{\frac{\vec{dv}}{dt}}$$

On remplace donc l'ensemble de l'électron de masse réelle m, se déplaçant dans le champ de forces périodique du réseau, et de la faible perturbation extérieure, par une particule de masse apparente m^* se déplaçant dans le champ de forces de la seule perturbation extérieure. On en arrive alors, pour des électrons s'approchant des limites de zone, à des masses apparentes négatives. Dans ce cas, qui est celui d'une bande presque pleine, on montre qu'il est équivalent de remplacer les N-p électrons présents par p porteurs positifs, de masse apparente positive, appelés "trous" et de traiter alors le problème de ces p trous dans le champ des forces extérieures appliquées.

1°/ Les porteurs sont des électrons.

Soit m_n la masse apparente moyenne des électrons et soit τ_n le libre temps moyen des électrons c'est-à-dire le temps moyen séparant deux transitions successives. La figure 3 représente une coupe suivant le plan médiateur d'une zone de BRILLOUIN supposée cubique. Le cercle central représente alors la section par ce même plan de la surface de FERMI dans laquelle sont contenus les points représentatifs des électrons de conduction.

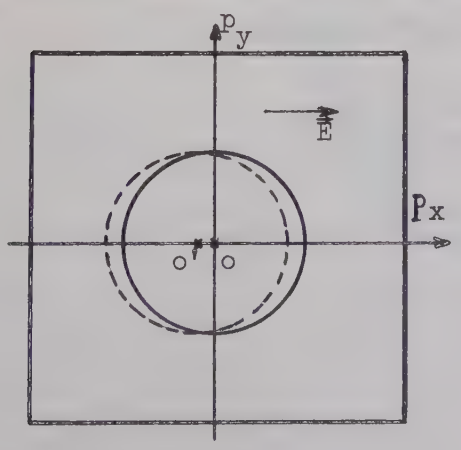


Figure 3

Sous l'action du champ électrique $\vec{E}$ les moments cristallins $\vec{P}$ varient suivant l'expression $\frac{\vec{dP}}{dt} = -e\vec{E}$,

ce qui conduit, pendant le temps dt, à un déplacement global de la surface de FERMI dans l'espace des moments dont le vecteur translation est $d\vec{P} = -e\,\vec{E}\,dt$. La variation correspondante du moment cristallin total $\vec{P}_{tot}$ est alors, pour les n électrons de conduction, $d\vec{P}_{tot} = -ne\,\vec{E}\,dt$. Cette variation du moment cristallin est équilibrée par la tendance que possède l'ensemble des électrons, à regagner la distribution d'équilibre pour la température considérée. Pendant l'intervalle de temps dt une fraction $\frac{dt}{\tau_n}$ des électrons, d'après la définition de τ_n, subissent une transition leur faisant regagner, momentanément, cet état d'équilibre. La variation du moment cristallin correspondante est alors :

$$d\vec{P} = -\vec{P}_{tot}\frac{dt}{\tau_n}$$

Le nouvel état d'équilibre, atteint en présence de $\vec{E}$, sera alors défini par l'égalité :

$$-\vec{P}_{tot}\frac{dt}{\tau_n} - n\,e\,\vec{E}\,dt = 0$$

soit :

$$\vec{P}_{tot} = -n\,e\,\vec{E}\,\tau_n$$

La vitesse moyenne $\vec{v}_n$, définie par

$$\vec{v}_n = \frac{\vec{P}_{moyen}}{m_n} = \frac{\vec{P}_{tot}}{n\,m_n}$$

sera alors :

$$\vec{v}_n = -\frac{e\cdot\tau_n}{m_n}\vec{E}$$

on définit ainsi la mobilité électronique :

$$\mu_n = -\frac{e\cdot\tau_n}{m_n}$$

Le vecteur densité de courant est donné par :

$$\vec{J}_n = (-ne)\,\vec{v}_n = \frac{ne^2\,\tau_n}{m_n}\vec{E}$$

ce qui donne pour la conductivité :

$$\sigma_n = \frac{ne^2\,\tau_n}{m_n} = n\,e\,\mu_n$$

on retrouve donc une formule identique à celle obtenue dans la théorie de l'électron libre. Cependant, la masse apparente m_n est en général différente de la masse réelle de l'électron.

En ce qui concerne le calcul du coefficient de Hall on peut partir du même modèle représenté figure 3. L'action d'une induction magnétique $\vec{B}\ (0, 0, B_z)$ a pour effet de faire tourner la surface de FERMI sur elle-même. L'équation cinétique pour un électron devient :

$$m_n \frac{\vec{dv}_n}{dt} = - e\ (\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

et peut être généralisée à tous les électrons.

On peut alors exprimer la variation correspondante de la densité de courant :

$$\frac{\vec{dJ}_n}{dt} = \frac{ne^2 \vec{E}}{m_n} - \frac{e}{m_n} \vec{J}_n \wedge \vec{B}$$

variation équilibrée par l'effet des transitions

$$\frac{d\vec{J}_n}{dt} = - \frac{\vec{J}_n}{\tau_n}$$

d'où finalement $$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{E} - \mu_n\ (\vec{J}_n \wedge \vec{B})$$

Suivant le dispositif de mesure habituel où le champ électrique $\vec{E}$ est appliqué suivant la grande dimension d'un échantillon de faible épaisseur ε avec $\vec{B}$ perpendiculaire au plan de l'échantillon (fig. 4) on obtient, en projetant les vecteurs de la relation ci-dessus sur les axes OX et OY :

$$J_n = \sigma_n E \quad \text{et} \quad E_y = E_{Hall} = - \frac{J_n B}{ne}$$

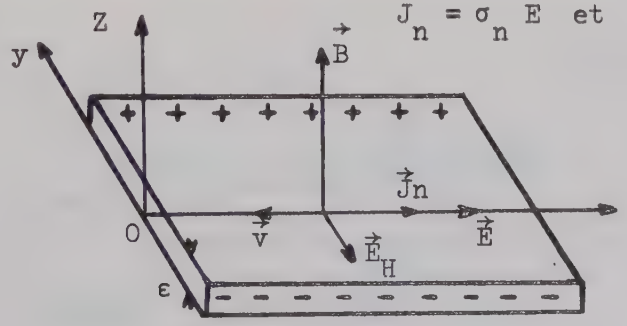


Figure 4

On prélève donc une tension : $V_H = -\frac{IB}{ne\varepsilon} = R_H \frac{IB}{\varepsilon}$

avec le coefficient de Hall $R_H = -\frac{1}{ne}$

expression déjà obtenue par la théorie de l'électron libre. Les calculs de SONDHEIMER relatifs à la limitation du libre parcours moyen des électrons de conduction sont applicables à ce cas. On devrait pouvoir, ainsi, rendre compte assez bien des propriétés de transport de l'Argent puisque la masse apparente de l'électron dans ce métal est de l'ordre de 0,992 m (17).

2°/ Les porteurs sont des trous

Les calculs ci-dessus peuvent être reconduits dans le cas où les porteurs de charge sont des trous. On obtient alors la conductivité

$$\sigma_p = Pe\,\mu_p = P\frac{e^2\tau_p}{m_p}$$

et le coefficient de Hall : $R_H = +\frac{1}{pe}$

3°/ Les porteurs sont des deux types

Il faut alors tenir compte des contributions apportées par chaque type de porteurs. Dans ce cas, bien que les surfaces d'énergie soient sphériques, la conductivité et le coefficient de Hall dépendent de la valeur de l'induction magnétique appliquée.

Considérons un échantillon, dont les porteurs sont à la fois des électrons et des trous, soumis simultanément à un champ électrique $\vec{E}$ longitudinal et, perpendiculairement, à une induction magnétique $\vec{B}$. Les densités de courant $\vec{J}n$ et $\vec{J}p$, correspondant respectivement aux électrons et aux trous, font, avec le champ électrique $\vec{E}$, les angles θ_n et θ_p (Fig. 5).

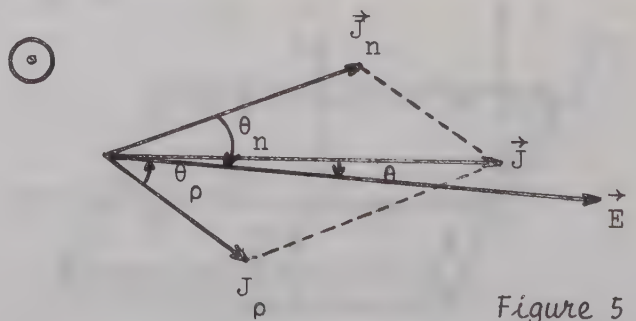


Figure 5

a/ Conductivité.

Par définition de la conductivité on a : $\sigma = \frac{J}{E\cos\theta}$ (1)

et les relations analogues pour chaque type de porteurs :

$$\sigma_n = \frac{J_n}{E \cos \theta_n} \qquad \sigma_p = \frac{J_p}{E \cos \theta_p} \tag{1'}$$

On obtient alors

$$\sigma = \frac{J}{E \cos \theta} = \frac{(\sigma_n + \sigma_p)^2 + (\sigma_n tg\theta_p + \sigma_p tg\theta_n)^2}{\sigma_n (1+tg^2 \theta_p) + \sigma_p (1+tg^2 \theta_n)} \tag{2}$$

On peut remplacer $tg\,\theta_n$ et $tg\ \theta_p$ par leurs expressions habituelles :

$$tg\ \theta_n = -\frac{\sigma_n B}{ne} \text{ et } tg\ \theta_p = \frac{\sigma_p B}{pe} \tag{3}$$

et l'on obtient pour la conductivité, l'expression suivante :

$$\sigma = \frac{(\sigma_n+\sigma_p)^2 + \sigma_p^2 \cdot \sigma_n^2 \left(\frac{1}{pe} - \frac{1}{ne}\right) B^2}{(\sigma_n+\sigma_p) + \frac{\sigma_p \cdot \sigma_n}{e^2} \left(\frac{\sigma_n}{n^2} + \frac{\sigma_p}{p^2}\right) B^2} \tag{4}$$

Expression qui montre que, pour B = 0, la conductivité est donnée par la relation habituelle :

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = n\, e\, \mu_n + p\, e\, \mu_p \tag{5}$$

Mais la conductivité est, de plus, fonction de la valeur de l'induction magnétique B. Pour tenir compte de cet effet, on définit habituellement un coefficient de magnéto-résistance

$$Q = \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \tag{6}$$

Q s'obtient finalement à partir de (3) avec $\rho = \frac{1}{\sigma}$

$$Q = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{(\sigma_n+\sigma_p)^2 + \frac{\sigma_n \sigma_p}{e^2}\left(\frac{\sigma_n}{n^2} + \frac{\sigma_p}{p^2}\right)(\sigma_n+\sigma_p) B^2}{(\sigma_n+\sigma_p)^2 + \frac{\sigma_n^2 \cdot \sigma_p^2}{e^2}\left(\frac{1}{p} - \frac{1}{n}\right)^2 B^2} - 1$$

soit

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\sigma_n \cdot \sigma_p \left(\frac{\sigma_p}{p} + \frac{\sigma_n}{n}\right)^2 B^2}{e^2 (\sigma_n + \sigma_p)^2 + \sigma_n^2 \sigma_p^2 \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{n}\right)^2 B^2}$$

ou encore :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = Q = \frac{\frac{np}{\mu_n \cdot \mu_p}(\mu_n + \mu_p)^2 B^2}{\left(\frac{n}{\mu_p} + \frac{p}{\mu_n}\right)^2 + (p-n)^2 B^2} \qquad (7)$$

Le coefficient de magnétorésistance sera donc d'autant plus grand que les nombres des porteurs de chaque type seront plus voisins. Dans le cas d'un seul type de porteurs le coefficient Q, calculé à partir de ces hypothèses, est identiquement nul. Il faut remarquer que ce résultat ne s'applique que dans le cas où les surfaces d'énergie constante sont sphériques et qu'un effet important de magnétorésistance peut résulter de l'existence de surfaces d'énergie constante de forme quelconque.

b/ Coefficient de Hall.

A partir de la même disposition de la figure 5, le coefficient de Hall est donné, par définition, par l'expression :

$$R_H = \frac{E \sin \theta}{BJ} \qquad (8)$$

soit :

$$R_H = \frac{1}{B} \frac{\sigma_n \operatorname{tg} \theta_n (1 + \operatorname{tg}^2 \theta_p) + \sigma_p \operatorname{tg} \theta_p (1 + \operatorname{tg}^2 \theta_n)}{(\sigma_n + \sigma_p)^2 + (\sigma_n \operatorname{tg} \theta_p + \sigma_p \operatorname{tg} \theta_n)^2} \qquad (9)$$

Soit en portant dans (9) les valeurs de $tg\,\theta_n$ et $tg\theta_p$ données par (3) :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{\frac{\sigma_p^2}{p} - \frac{\sigma_n^2}{n} + \frac{\sigma_p^2 \cdot \sigma_n^2}{p.n} \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{p}\right) B^2}{(\sigma_n + \sigma_p)^2 + \frac{\sigma_n^2 \cdot \sigma_p^2}{e^2} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{n}\right) B^2}$$

ou encore :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p\,\mu_p^2 - n\,\mu_n^2 + \mu_p^2 \cdot \mu_h^2 (p-n)^2 B^2}{(n\,\mu_n + p\,\mu_p)^2 + \mu_p^2 \cdot \mu_n^2 (p-n)^2 B^2} \qquad (10)$$

Cette expression (10) montre que le coefficient de Hall dépend de la valeur de l'induction magnétique. Dans la limite des faibles champs ($B \to 0$) on peut écrire :

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{p\,\mu_p^2 - n\,\mu_n^2}{(n\,\mu_n + \mu_p)^2} \qquad (11)$$

Soit, si on admet $\frac{\mu_n}{\mu_p} = cte = b$

$$R_{H,0} = \frac{1}{e} \frac{p - n\,b^2}{(p + nb)^2} \qquad (12)$$

Quand l'induction magnétique prend des valeurs très élevées, les termes en B^2 sont au contraire prépondérants et le coefficient de Hall décroît et tend vers une limite :

$$R_{H,\infty} = \frac{1}{e\,(p - n)} \qquad (13)$$

Cette dernière expression, remarquablement simple, obtenue en supposant des surfaces d'énergie sphériques et un libre temps moyen τ constant, peut, sous certaines conditions, s'appliquer également à un modèle plus général (18).

4°/ Temps libre moyen non constant.

La théorie résumée ci-dessus s'est trouvée énormément simplifiée du fait de l'hypothèse $\tau = cte$. Dans le cas des surfaces

d'énergie sphériques, le calcul complet, fait en supposant que libre temps moyen est une fonction de l'énergie de chaque électron, conduit cependant à des résultats analogues. Mais il faut alors considérer non plus un libre temps moyen défini comme étant la valeur moyenne correspondant à tous les électrons ou trous, mais comme une valeur moyenne, calculée à partir des différents groupes de porteurs participant à la conductibilité, avec certains coefficients de pondération.

Dans ce cas, les mobilités à utiliser dans l'expression du coefficient de Hall peuvent être différentes de celles obtenues dans la conductivité. Seuls les métaux et les semi-conducteurs dégénérés conduisent à des mobilités de Hall et des mobilités de conductivité pratiquement identiques. Ce sera pratiquement toujours notre cas.

C/ Conductivité et coefficient de Hall lorsque les surfaces d'énergie constante ne sont pas sphériques :

Les calculs, dans le cas général de surfaces d'énergie constante non sphériques, conduisent à des expressions dans lesquelles figurent des intégrales prises le long du contour de la surface de FERMI. Si, de plus, le libre temps moyen dépend de l'énergie, le problème devient extrêmement complexe. On doit, habituellement, faire les calculs dans le cas particulier que l'on veut analyser. On part alors des hypothèses les plus aptes à reproduire finalement les résultats expérimentaux obtenus. Dans le cas du Bismuth, par exemple, ABELES et MEIBOOM (19) ont pu rendre compte des propriétés de transport qu'ils ont obtenues, sur des monocristaux, à l'aide d'un modèle de bandes dont la surface de FERMI comporte trois ellipsoïdes de révolution pour les électrons et un pour les trous (JONES (20) avait supposé un modèle comportant un ellipsoïde de chaque sorte). Ils ont pu faire l'hypothèse d'un libre temps τ constant, car, le fait majeur, pour les propriétés de transport du Bismuth, est le faible nombre de porteurs et l'influence d'une variation de τ est alors négligeable. De plus, ils ont pu traiter indépendamment les différentes régions de recouvrement des bandes. Le calcul n'est pas alors, inextricable et ils obtiennent des expressions, bien vérifiées par l'expérience, pour le tenseur de conductivité et le tenseur du coefficient de Hall.

Pour les couches minces de Bismuth que nous avons obtenues qui sont, comme nous le verrons, polycristallines et très riches

en impuretés, cette analyse ne peut plus être faite. Nous nous contenterons, alors, de faire une étude qualitative à partir d'un modèle grossier supposant un semiconducteur dégénéré de libre temps moyen τ constant et dont les surfaces d'énergie sont sphériques.

D/ Propriétés de transport dans les couches minces semiconductrices.

1°/ Les surfaces d'énergie constante sont sphériques :

Si le libre temps moyen τ est une constante, la théorie de SONDHEIMER doit alors s'appliquer d'une manière satisfaisante, en remplaçant la masse de l'électron m par la masse apparente m^* On peut même, alors, traiter, par cette théorie, le cas de la conduction par trous.

Dans le cas d'une conduction mixte, éventuellement, il est possible d'appliquer simultanément la théorie aux deux types de porteurs (21). Le calcul théorique, dans le cas d'échantillons cylindriques très fins, a été fait par OLSEN (22).

2°/ Les surfaces d'énergie constante sont ellipsoïdales :

La théorie de SONDHEIMER a été généralisée à ce cas qui est celui d'une couche mince monocristalline anisotrope, en particulier par HAM et MATTIS (15). Ils ont pu, alors, résoudre l'équation de BOLTZMANN en se ramenant, par un changement de variables, au cas de surfaces d'énergie sphériques. Le problème ainsi traité est cependant encore complexe.

Le fait important qu'ils mettent en évidence est que, lorsque la réflexion est diffuse, ce cas de surfaces d'énergie ellipsoïdales donne pour la conductivité et le coefficient de Hall des résultats sensiblement identiques au cas des surfaces d'énergie sphériques. D'où l'utilisation du modèle simple, à surfaces d'énergie sphériques, avec une masse apparente convenable, suffit en général pour étudier l'effet de limitation du libre parcours moyen par l'épaisseur de la couche mince.

Il n'en est pas de même, cependant, dans le cas où la réflexion sur les surfaces de l'échantillon n'est pas diffuse. L'effet de limitation du libre parcours moyen, nul dans le cas de surfaces d'énergie sphériques, est alors responsable d'un accroissement de la résistivité jusqu'à une valeur limite quand l'épaisseur diminue. De même, pour le coefficient de Hall. Le Bismuth, dont le modèle donné par ABELES et MEIBOOM comporte des surfaces d'énergie ellipsoïdales, se place dans ce cas de réflexion non diffuse, tout au moins en ce qui concerne les monocristaux (23).

DEUXIEME PARTIE

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

PREPARATION DES COUCHES MINCES

L'étude des propriétés des couches minces est rendue délicate par la difficulté habituellement rencontrée pour obtenir des résultats reproductibles. En effet, de nombreux paramètres interviennent dont on ne connaît pas toujours l'importance. Il est donc nécessaire d'opérer dans des conditions rigoureusement définies.

Nous allons préciser, dans ce qui suit, tous les détails de notre technique expérimentale.

Les dispositifs utilisés ont subi, au cours de notre travail, des modifications, parfois importantes, tendant à les améliorer. Ces modifications résultaient, en général, des enseignements apportés par les mesures précédentes. Nous allons énumérer et décrire toutes les étapes de ces améliorations, étant bien entendu que pour chacun des résultats expérimentaux donnés par la suite il sera, chaque fois, fait mention de la technique s'y rapportant et qu'ainsi le lecteur pourra, pour une complète description, se reporter au présent chapître.

Les différentes phases de la technique expérimentale seront présentées dans l'ordre correspondant à celui des manipulations : choix et préparation du support, dispositifs et technique d'évaporation dispositifs et techniques de mesures à l'extérieur de l'enceinte à vide ou dans l'enceinte à vide, à température ordinaire et à basse température.

I - SUPPORT DE LA COUCHE MINCE

A/ Choix de la nature du support.

La structure d'une couche mince condensée sous vide sur un support solide dépend, en général, de la nature de ce support.

Deux cas peuvent se présenter :

- le support est amorphe et la croissance des grains cristallins du dépôt n'est pas influencée par la nature du support.

- le support possède une structure cristalline et la périodicité du potentiel de la surface sur laquelle se condensent les vapeurs métalliques influe sur la répartition de celles-ci. C'est le phénomène d'épitaxie (24). La croissance cristalline de la couche est alors favorisée.

Nous avons très fréquemment utilisé des supports en verre, c'est le type de support amorphe le plus généralement employé.

Cependant, dans le but d'obtenir des couches dont la résistivité soit aussi proche que possible de celle du métal massif, nous avons également utilisé des supports en mica.

B/ Préparation du support

1°/ Avant introduction dans l'enceinte à vide

Les supports en verre sont placés un à deux jours dans un bain d'acide nitrique concentré, puis lavés à l'eau distillée et à l'alcool.

Les supports en mica sont clivés immédiatement avant introduction dans l'enceinte. Il faut noter qu'il est souvent très difficile d'obtenir des plans de clivage parfaits, c'est à dire sans gradins (25). Un clivage imparfait, quoique souvent invisible, est fréquemment la cause, si les couches sont très minces, d'une augmentation importante de la résistivité.

Dans le cas où les mesures doivent être faites à l'air, aussitôt après dépôt, le support propre est immédiatement introduit dans l'enceinte.

Si les mesures sont prévues dans l'enceinte même, il faut, de plus, peindre sur le support, avec de la laque d'argent, les contacts destinés à relier les fils de mesure aux électrodes du dépôt.

2°/ Après introduction dans l'enceinte à vide

Le support préparé étant introduit dans l'enceinte, on le soumet alors à un nettoyage ionique (26). Celui-ci est obtenu en

entretenant une décharge électrique dans le gaz résiduel de l'enceinte, sous une pression de 10^{-2} à 10^{-3} Torr. L'efficacité de ce nettoyage a été, maintes fois, montrée sans que son mécanisme soit parfaitement connu (27). Dans le premier dispositif utilisé on a maintenu une haute tension alternative entre une électrode placée derrière le support d'une part et la platine inférieure d'autre part (figure 1a). Mais, pendant l'alternance où l'électrode placée derrière le support est négative, des ions métalliques arrachés à la platine inférieure peuvent se déposer sur la surface du support. On a, pendant cette alternance, un dispositif analogue à ceux utilisés dans la technique de dépôts par pulvérisation cathodique, avec, évidemment, une distance cathode-anode beaucoup plus grande. Un autre procédé (27) est de placer symétriquement deux électrodes dans l'enceinte et d'établir la haute tension alternative entre elles (figure 1b); mais le nettoyage ionique du support s'est montré peu efficace. Finalement, nous avons adopté un dispositif analogue au premier décrit, mais avec une haute tension continue, l'électrode derrière le support étant positive (figure 1c). La tension continue est variable de 0 à 2 KV, et nous pouvons régler l'intensité de décharge à une valeur choisie entre 0 et 200 mA (en général 100 mA dans notre cas, pour un nettoyage convenable).

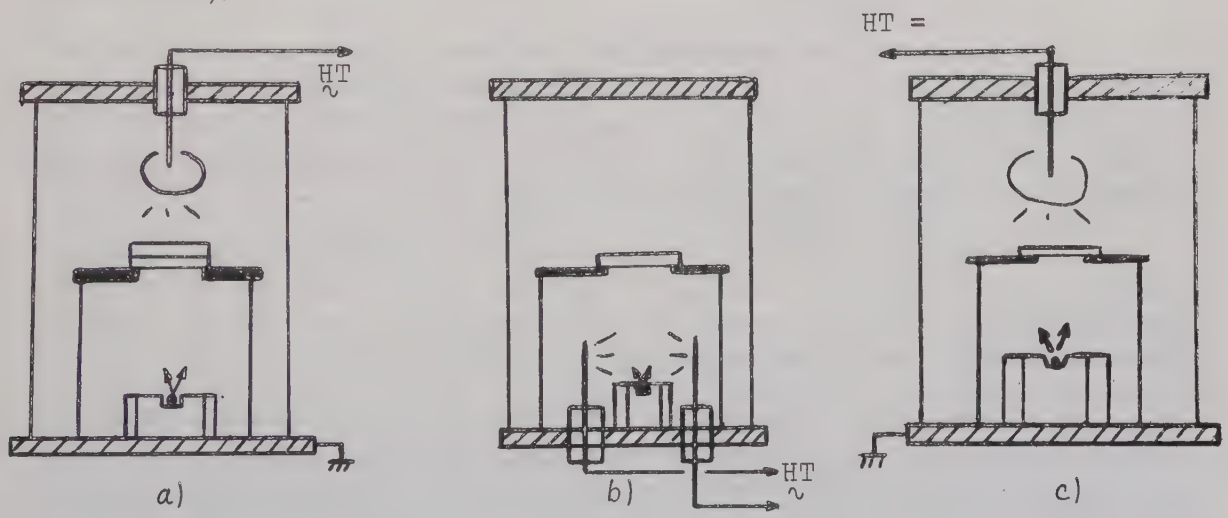


Figure 1

II - VAPORISATION THERMIQUE SOUS VIDE

A/ Groupes de pompage

Nous disposions tout d'abord d'un groupe, pompe à palettes et pompe à diffusion, capable d'atteindre un vide limite de l'ordre de 10^{-5} Torr sous une enceinte cylindrique de 300 mm de diamètre et 300 mm de haut. Le débit de ce groupe était de 100 l/s à 10^{-5} Torr.

Ces performances ont été nettement améliorées avec un second groupe permettant un vide limite de 10^{-6} Torr sous une enceinte de 300 mm de diamètre et 500 mm de haut et avec un débit de 1200 l/s à 10^{-4} Torr.

Le vide limite de ce second groupe peut être porté à 7 à 8 10^{-7} Torr grâce à un piège à azote liquide.

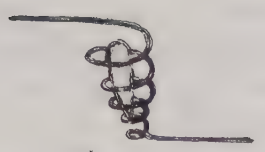
B/ Dispositifs d'évaporation

1°/ Creuset :

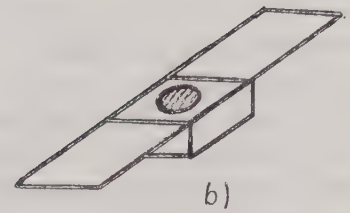
La condition essentielle à réaliser est que les vapeurs métalliques condensées sur le support contiennent le moins possible d'atomes évaporés du matériau constituant le creuset. En pratique, on choisit habituellement du tungstène, du tantale ou du molybdène ou certains oxydes, tel l'oxyde de Beryllium (27 à 29).

Pour le Bismuth, trois types de creuset ont été utilisés : un filament de tungstène enroulé en spirale (figure 2a), qui ne permet pas des vitesses d'évaporation très élevées, un creuset en tantale (figure 2b) et un creuset en tungstène (figure 2c).

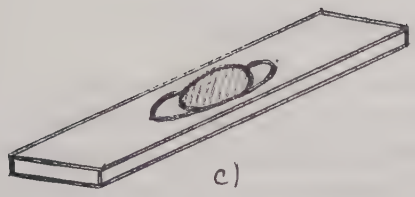
Dans le cas du tellure, qui se sublime facilement, nous avons dû utiliser un creuset en tantale de forme différente, presque refermé, l'évaporation se faisant par une fente dans la partie supérieure (figure 2d). L'argent peut être commodément évaporé à partir du filament de tungtène (figure 2a) ou du creuset de tantale (figure 2b).



a)

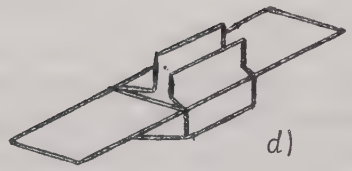


b)



c)

Figure 2



d)

2°/ Source de chauffage

- Dans le cas du filament de tungstène enroulé en spirale, on a utilisé un alternostat capable de fournir jusqu'à vingt ampères. La tension pouvait être ainsi réglée pour obtenir la vitesse d'évaporation désirée.

- En ce qui concerne les autres types de creuset un courant beaucoup plus intense est nécessaire et nous disposions d'un transformateur basse tension capable de délivrer, suivant le couplage des trois enroulements secondaires, soit 150 Ampères 12 volts, soit 450 A 4 volts. Ce transformateur était commandé du primaire, par un auto-transformateur rendant la tension réglable de 0 à 12 volts. Pour pouvoir fournir au creuset la puissance maximale, soit 1800 watts, il faut donc que sa résistance soit égale à $\frac{12}{150} = 0,08\ \Omega$ ou $\frac{4}{450} = 0,009\ \Omega$. Il suffit en général d'avoir un creuset dont la résistance ne soit pas trop éloignée de l'une ou l'autre valeur.

La vitesse d'évaporation dépend d'un grand nombre de paramètres : tension de chauffage, résistance et forme du creuset, résistivité et tension de vapeur du métal évaporé, quantité de métal dans le

creuset, surface émissive, pression résiduelle. Il est pourtant important, dans une même série de mesures, de pouvoir vaporiser à vitesse constante. Pour cela, nous maintenions constants tous les paramètres, ce qui présente parfois des difficultés : il est difficile de faire plusieurs creusets rigoureusement identiques au point de vue forme et résistance, mais si l'on conserve toujours le même creuset, il est non moins difficile de maintenir toujours la même quantité de métal à évaporer et de faire prendre exactement la même forme à la phase liquide, lors de l'évaporation. La méthode la plus satisfaisante a été de conserver, dans la mesure du possible, toujours le même creuset, et de le remplir complètement.

3°/ Volet mobile. Durée de la condensation.

Il est préférable d'éliminer du dépôt les premières vapeurs métalliques issues du creuset. Elles sont, en effet, probablement plus riches en impuretés que les suivantes. On utilise en général, dans ce but, un volet mobile, commandé de l'extérieur. Ce volet peut, de plus, servir à limiter le temps de condensation sur le support, l'arrêt de l'évaporation par ouverture du circuit de chauffage étant mal défini. Cette durée de la condensation doit être déterminée avec précision si l'on veut connaître la vitesse de condensation.

Nous avons utilisé les divers dispositifs suivants :

Dans le premier groupe de pompage, la disposition des éléments était celle représentée figure 3.

Le volet mobile était commandé, de l'extérieur, par aimants permanents.

Ce premier dispositif a pu être amélioré, dans le second groupe de pompage, où un passage mécanique permettait une commande plus rapide et un mouvement latéral du volet (figure 4).

Un tel dispositif ne permet cependant pas de commander des temps de condensation très brefs. Pour pallier ce défaut, nous avons réalisé un dispositif basé sur le principe des obturateurs à rideau des appareils photographiques (figure 5). Il est constitué, essentiellement, de deux volets qui se déplacent dans le même sens afin de découvrir et d'obturer successivement l'orifice à travers lequel se fait le dépôt. L'ouverture des volets est commandée électriquement depuis l'extérieur de l'enceinte. Les cliquets tenant les volets dans la position "armé" sont libérés au moyen de deux bobines à noyau mobile, dans l'enroulement desquelles

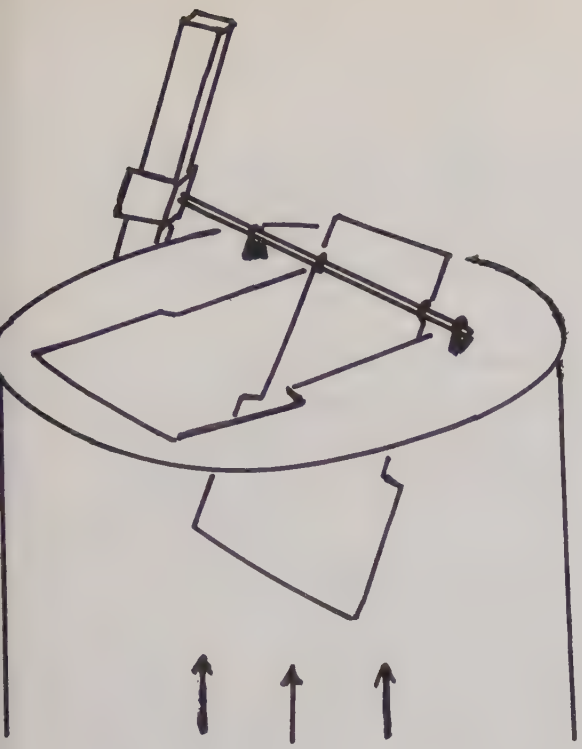


FIG. 3

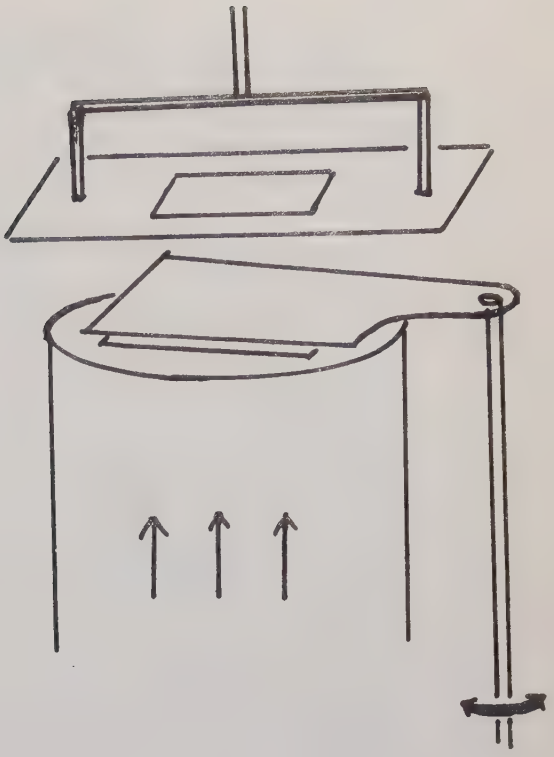


FIG. 4

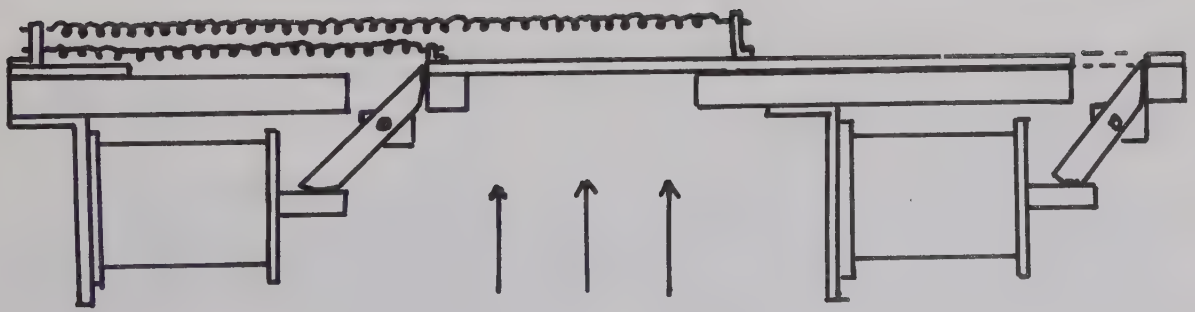


FIG. 5

on envoie un courant intense pendant un temps très court . On a pu descendre, avec une commande manuelle à l'aide d'interrupteurs morses, à des durées de condensation de l'ordre de 5/10e de seconde. On aurait facilement pu, le cas échéant, améliorer ce résultat par l'adjonction d'une commande électronique.

L'inconvénient de ce dispositif est son encombrement. De plus, on verra que, pour les très grandes vitesses d'évaporation, il est intéressant de placer le volet mobile le plus près possible du support ce qui n'était pas possible avec cet obturateur. Le dernier dispositif réalisé réunit pratiquement les avantages de tous les dispositifs précédents sans en avoir les inconvénients (Figure 6). Le volet est constitué d'un disque métallique plein dont un quadrant est évidé, l'axe de commande passant par son centre. L'ouverture et l'obturation de l'orifice devant le support se font pour un même sens de rotation du disque, et donc, comme c'était le cas avec le dispositif précédent, la durée d'exposition de tous les points du dépôt est la même. L'espace entre le volet et le support est réduit au minimum (quelques millimètres) et la durée d'exposition peut être, même avec une commande manuelle, de l'ordre de 7/10e de seconde. On pourrait d'ailleurs, également, lui adjoindre un dispositif électronique de commande.

Ce dispositif présente aussi l'avantage de pouvoir commander, successivement, plusieurs dépôts sur le même support, ou plusieurs dépôts sur des supports différents.

4°/ Disposition générale. Dispositifs spéciaux.

Les distances séparant le creuset respectivement du volet mobile et du support, ont varié d'une part d'un groupe de pompage à l'autre et, d'autre part, suivant le type de volet utilisé. Elles seront spécifiées pour chacune des séries de mesures.

Il nous a paru utile, pour la reproductibilité des résultats, de réaliser des électrodes de forme constante et de les déposer, par vaporisation thermique, sous le même vide que la couche mince à étudier.

Le dispositif utilisé dans ce but est celui représenté à la figure 7. Le support, commandé de l'extérieur par un passage mécanique sous vide, qui permet des rotations et des translations, peut successivement être amené contre le cache ayant la forme des électrodes, ou contre celui ayant la forme de la couche mince.

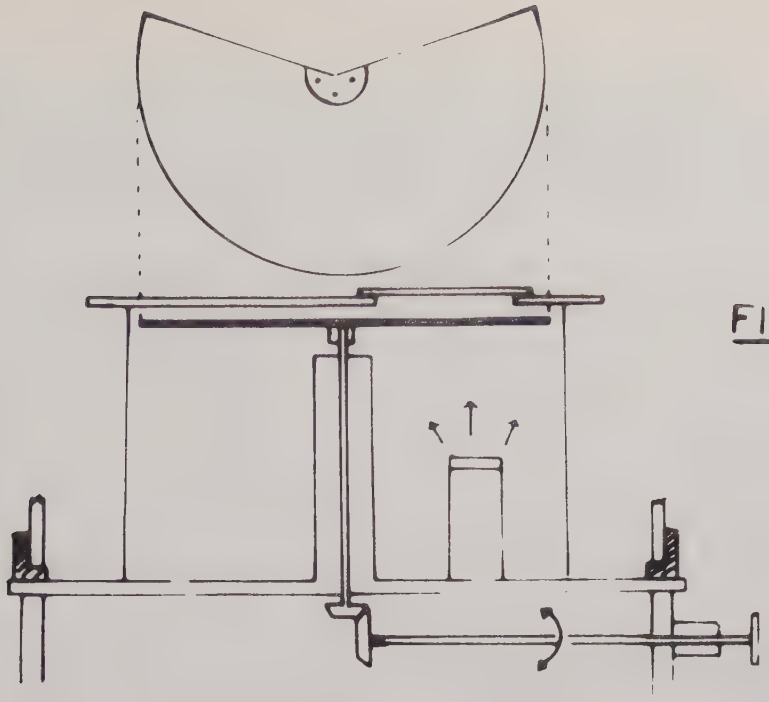


FIG 6

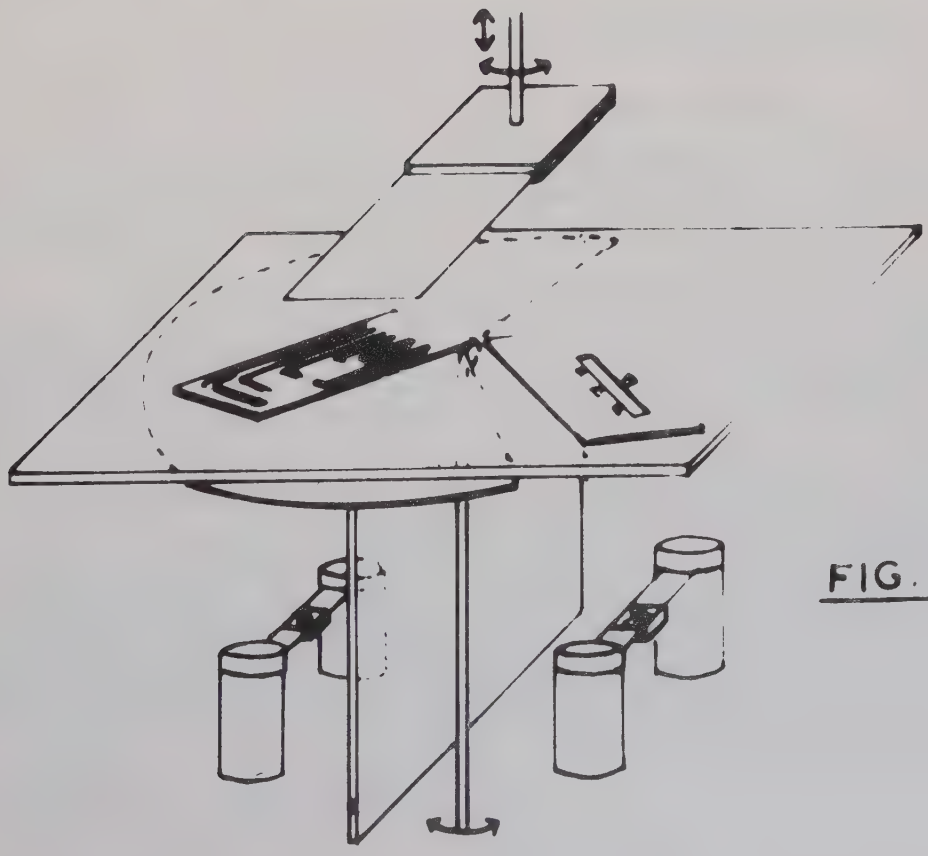


FIG. 7

Deux creusets contenant l'un le métal destiné aux électrodes, l'autre celui destiné à la couche mince, sont séparés par une cloison étanche, et peuvent être chauffés l'un après l'autre. Le volet mobile utilisé dans ce cas est du type donné figure 6.

Enfin, un dernier dispositif, employé pour l'étude des couches minces d'argent à basse température, permet la fabrication sous le même vide, de quatre couches minces ayant chacune leurs électrodes C'est une amélioration du dispositif de la figure 7, où le support unique commandé par un axe permettant la rotation et la translation, est remplacé par un disque sur lequel sont disposés quatre supports identiques, exactement superposables par une rotation de 90°. On peut donc amener successivement chacun des quatre supports en position de façon à réaliser le dépôt de la couche mince ou le dépôt des électrodes.

L'intérêt de ce dispositif est évidemment de permettre une expérimentation sur un beaucoup plus grand nombre de lames, le temps mis par le groupe de pompage pour atteindre le vide limite étant relativement long.

C/ Mesure de l'épaisseur.

1°/ Notion d'épaisseur équivalente :

La couche mince théorique idéale serait la couche métallique pure continue et homogène limitée par deux surfaces planes parallèles dont l'une serait le support. Les modèles réels sont assez différents, d'autant plus que le volume du dépôt est plus faible. A volume condensé croissant on rencontre d'abord des couches dites granulaires, constituées d'ilôts métalliques isolés plus ou moins entourés d'oxyde ou de gaz adsorbés, puis les couches lacunaires, présentant de nombreuses porosités, enfin les couches continues se rapprochant du modèle théorique décrit ci-dessus (30). Il est très difficile , dans ces conditions, en ce qui concerne une couche déterminée, de parler d'épaisseur. Cependant, afin d'obtenir une classification des lames, on définit habituellement à partir d'une propriété "massive" du métal constituant la couche (densité, résistivité, pouvoir de transmission....) une épaisseur équivalente. Il est bien entendu qu'on ne chiffre pas, ainsi, la hauteur des grains cristallins ou la profondeur des lacunes. On représente la couche mince et sa structure réelle, par une couche idéale, équivalente.

Le terme épaisseur, constamment utilisé par la suite, devra être pris avec ce sens d'épaisseur équivalente. Il ne correspondra, dans une bonne approximation, à l'épaisseur réelle, que pour des couches relativement épaisses.

2°/ Mesure de l'épaisseur par pesée.

a/ *Emploi d'une lamelle témoin*

Une lamelle couvre-objet de microscope, disposée près du support principal, reçoit, par unité de surface, une quantité égale d'atomes métalliques. Sa température étant égale à celle du support, la proportion d'atomes métalliques condensés est la même. Il suffit donc de déterminer sa masse avant et après dépôt pour connaître l'épaisseur de la couche mince.

La pesée est effectuée à l'aide d'une balance dont la sensibilité est 0,02 mg. Cette méthode est rendue imprécise, pour les faibles épaisseurs, par le fait que l'on opère à l'air ambiant et que, dans ces conditions, une certaine quantité de gaz est adsorbée, sa masse s'ajoutant à celle du dépôt. D'autre part, la surface la plus grande de lamelle que nous avons pu utiliser a été de l'ordre de 50 x 22 mm; d'où une masse de dépôt, pour un métal de densité 10 (Ag 10,5 Bi 9,8) de $11 \times 10 \times 10^{-8} = 1,1 \ 10^{-6}$ g/A°.

Dans ces conditions, la sensibilité de la balance correspond à une épaisseur ε d'environ 20 A°. On peut admettre que, par des mesures très soignées, ε est déterminée à 50 A° près.

De plus, le tracé d'une courbe donnant la variation d'une caractéristique (par exemple la résistivité) en fonction de l'épaisseur permettra d'éliminer les résultats aberrants; ceux-ci pouvant être la conséquence de la manipulation à l'extérieur de l'enceinte à vide.

b/ *Microbalance piézoélectrique*

Le principal inconvénient de la mesure par pesée d'une couche témoin déposée sur lamelle de verre est qu'elle est faite à l'extérieur de l'enceinte à vide. Il serait alors illusoire, dans ce cas, d'accroître la sensibilité de la balance. Dans le dispositif de mesure par microbalance piézoélectrique **la pesée s'effectue pendant le dépôt .** La fréquence propre d'un cristal de quartz se modifie lorsqu'une masse m est condensée sur ce cristal (31). La variation de fréquence est proportionnelle à m :

$$\Delta N = k \frac{N}{M} m$$

où M et N sont respectivement la masse et la fréquence propre du quartz et k un facteur de proportionnalité. La variation de fréquence ΔN, trop faible en valeur relative pour être mesurée directement, est déterminée par la variation de la fréquence des battements obtenus avec un quartz de référence. La sensibilité de mesure est alors de l'ordre de 1 Hz Comme on peut obtenir, aisément, une variation de 1 Hz pour une variation d'épaisseur de quelques Angströms, la sensibilité du dispositif peut être de l'ordre de l'Angström.

L'étalonnage de ce dispositif doit se faire à partir de mesures par lamelle témoin par exemple. On le fera pour des épaisseurs importantes, de façon que cet étalonnage soit précis. On remarquera, de plus, que l'on détermine ainsi une épaisseur permettant surtout de classer les lames, par suite la valeur absolue résultant de l'étalonnage ne nécessite pas une précision trop grande.

Ce dispositif nous a donné de très bons résultats dans le cas des couches minces de Tellure. Pour les mesures d'épaisseur des couches minces d'Argent, les résultats ont été moins satisfaisants. Dans le cas du Tellure, le cristal de quartz était placé très près du support, tous deux approximativement à la verticale de la source. Dans le cas de l'Argent, un appareillage assez volumineux (ce dispositif sera décrit par la suite) permettait la mesure de l'effet Hall sous vide et à basse température. Pour des raisons techniques il n'a pas été possible, alors, de placer le quartz près du support destiné à recevoir le dépôt métallique. La direction du quartz par rapport à la normale à la source était comprise entre 30 et 45° et, dans ce cas, il est très difficile de reproduire, à chaque mesure, des conditions de dépôt rigoureusement identiques pour obtenir, à partir du creuset, une même enveloppe d'évaporation. La raison en est vraisemblablement la suivante : le constructeur a prévu, dans l'enceinte à vide, des arrivées de courant pour le montage de deux creusets. Sur chaque creuset, les électrodes sont dissymétriques : l'une d'elles seulement, est isolée de la masse de la platine (Figure 8). Il en résulte une grande dissymétrie de température du creuset, dissymétrie influant sur la répartition du métal liquide , laquelle

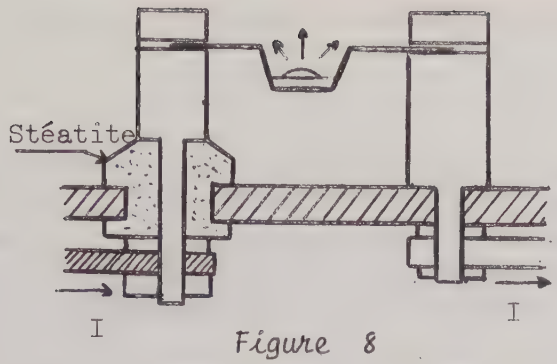


Figure 8

elle-même accentue cette dissymétrie. On comprend alors que l'enveloppe d'évaporation soit extrêmement sensible à la moindre variation des conditions de chauffage. Il faut alors tenir compte de tous les paramètres et la façon d'opérer doit être la suivante : en conservant toujours le même creuset, complètement rempli, on réalise un préchauffage de l'Argent, sous tension déterminée V_1 , de façon à le rendre juste liquide; au bout d'un temps t_1 , toujours identique, on augmente la tension de chauffage jusqu'à la valeur V_2 donnant la vitesse de condensation choisie; le volet mobile est alors ouvert au bout d'un temps t_2 et l'obturation, au temps $t_2 + t$, donne l'épaisseur choisie.

Il est à remarquer que la vitesse de condensation dans le cas de l'Argent était de l'ordre de 1000 Å / s et que le temps t était alors très court.

3°/ Mesure électrique de l'épaisseur :

Cette méthode de mesure est basée sur la variation de la résistance de la couche avec la température (32) (33). Elle n'a été utilisée que dans le cas des couches d'argent d'épaisseur suffisante pour n'être pas lacunaires.

Si ρ_o est la résistivité résultant des vibrations thermiques du réseau, ρ_i la résistivité due aux chocs contre les impuretés et ρ_ε l'accroissement de résistivité dû à la réduction du libre parcours moyen quand l'épaisseur est faible, il est possible d'exprimer la résistivité

totale d'une couche mince sous la forme :

$$\rho = \rho_o + \rho_i + \rho_\varepsilon$$

Le terme ρ_o est le seul dépendant de la température. La présente méthode suppose que la variation de $\rho_o = f(\theta)$ est la même que celle du métal massif. Nous avons effectué nos mesures entre 297° K et 100° K, les températures de mesure étant toujours les mêmes, 297°K, 230°K, 170°K et 100°K. Nous pouvions ainsi vérifier si la courbe $\rho_o = f(\theta)$ était celle du métal massif pour l'épaisseur trouvée. Considérons seulement les valeurs extrêmes de températures 297°K et 100°K et soient $R, \rho, \rho_o, \rho_i, \rho_\varepsilon$ d'une part et $R', \rho', \rho_o', \rho'_i$ et ρ'_ε d'autre part, les symboles correspondant respectivement à ces deux températures. La relation de GRUNEISEN (34) permet de déterminer $\rho'_o \# 0,252\ \rho_o$.

Par ailleurs, la conductivité est donnée par l'expression *

$$\sigma = \frac{n_o e^2 \lambda}{mv}$$

D'où l'on déduit

$$\frac{\lambda'}{\lambda} = \frac{\rho_o}{\rho'_o} = 3,95$$

Enfin, la théorie de DINGLE (2) montre que l'accroissement de résistivité ne dépend pas de la température $\rho_\varepsilon = \rho'_\varepsilon$

On admet de plus que $\rho_i = \rho'_i$, ce qui suppose que la structure de la couche reste constante ** . On mesure la résistance $R = \rho \frac{l}{S}$ avec un rapport : $\frac{\text{longueur}}{\text{largeur}} = 4$ soit $\rho = \frac{\varepsilon R}{4}$.

* *Voir 1ère Partie, paragraphe II - 1 - A.*

* *Cette hypothèse limite certainement la précision de cette méthode. En effet la contraction du support (mica), l'effet des impuretés entre les plans de clivage, amènent certainement une variation de ρ_i . Cette variation dépend de l'état du support. Nous avons généralement éliminé de nos mesures les échantillons ayant présenté une variation de ρ_i non négligeable quand la température était abaissée, puis ramenée à sa valeur primitive.*

On obtient finalement :

$$\frac{\varepsilon R}{4} = \rho_o + \rho_i + \rho_\varepsilon$$

et $$\frac{\varepsilon R'}{4} = \rho'_o + \rho_i + \rho_\varepsilon$$

Soit encore $$\frac{\varepsilon}{4}(R - R') = \rho_o - \rho'_o$$

Ce qui donne finalement $$\varepsilon = \frac{4(\rho_o - \rho'_o)}{R - R'}$$

soit, pour les températures utilisées, et dans le cas de l'Argent :

$$\varepsilon = \frac{482}{R - R'} \text{ Å} \quad (\text{si } R \text{ et } R' \text{ en } \Omega)$$

Cette méthode n'a été utilisée qu'avec prudence, malgré qu'on ait vérifié la variation de ρ_o avec la température, du fait de l'hypothèse $\rho_i = \rho'_i$.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE ET DU COEFFICIENT DE HALL

I - GENERALITES.

A/ Conductivité

Elle est définie comme étant le coefficient de proportionnalité de la densité de courant $\vec{J}$ au champ électrique $\vec{E}$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

On mesure généralement son inverse, la résistivité $\rho = \frac{1}{\sigma}$ par l'intermédiaire de la résistance électrique $R = \rho \frac{l}{S}$ où l et S sont respectivement la longueur et la section de l'échantillon.

La valeur de R est obtenue en faisant le quotient de la tension V apparaissant aux bornes de l'échantillon par le courant I le traversant $R = \frac{V}{I}$. Le montage le plus simple (Fig. 9a) présente

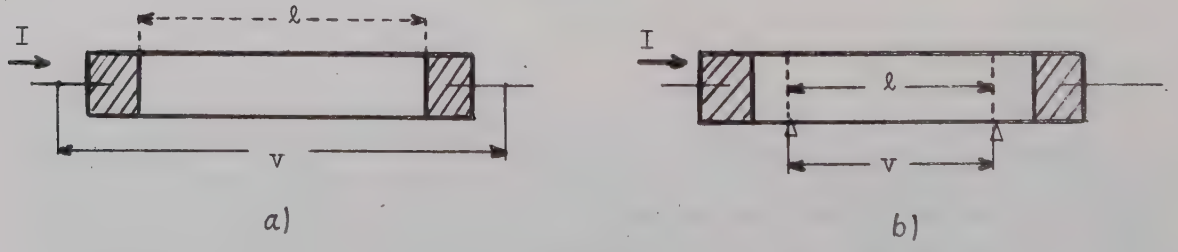


Figure 9

l'inconvénient d'ajouter à la tension V = R I, celle qui résulte du contact entre électrodes et échantillon, même si on admet que la résistance des électrodes est négligeable. C'est pourquoi, après avoir utilisé ce montage dans nos premières mesures, nous avons finalement adopté le montage de la figure 9b, particulièrement indiqué quand la résistance de la couche mince est faible.

B/ Coefficient de Hall

Quelle que soit l'expression donnant le coefficient de Hall R_H en fonction du nombre et de la mobilité des porteurs de chaque type, il est toujours défini, du point de vue de la mesure, par la relation :

$$V_H = R_H \frac{I\,B}{\varepsilon}$$

où I et B sont respectivement l'intensité du courant électrique et celle de l'induction magnétique, normales entre elles, auxquelles est soumis l'échantillon; V_H est la tension de Hall en résultant dans la direction orthogonale aux deux précédentes et ε est l'épaisseur de l'échantillon.

La mesure de R_H résultera donc de la mesure de V_H , I, B puisque ε est déterminée lors de la préparation de la couche mince. Les tensions de Hall sont en général très faibles et le montage détecteur devra avoir une grande sensibilité. La couche étudiée devra posséder deux électrodes supplémentaires de façon à pouvoir recueillir la tension de Hall (Figure 10). Ces électrodes doivent être situées au milieu de la longueur de la couche mince (35) et le rapport $\frac{\text{longueur}}{\text{largeur}}$ doit être de l'ordre de 4 (35) à (37).

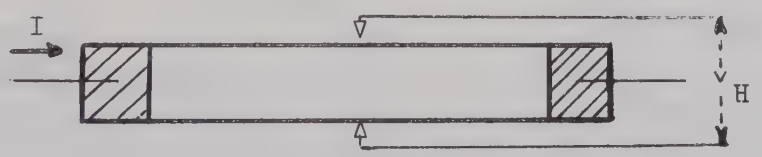


Figure 10

C/ Effets secondaires

La mesure de V_H , rendue difficile par son ordre de grandeur très faible, est encore compliquée du fait de l'existence de phénomènes parasites.

1°/ Composante homopolaire ohmique :

Le passage du courant principal I est en général accompagné, en l'absence d'induction magnétique et de tout gradient de température, par l'apparition d'une tension entre électrodes de Hall. Cette tension est, comme son nom l'indique, due au non alignement des électrodes de Hall sur une même ligne équipotentielle (figure 11a.). Cet effet est donc dû à l'imperfection géométrique de l'échantillon, mais il est pratiquement impossible de le rendre négligeable en raison de l'ordre de grandeur habituel des tensions de Hall.

Il convient, dans le cas des mesures en courant continu, de compenser cet effet. Diverses méthodes de compensation sont utilisées en général (38) à (43) (Figure 11 c. d. e).

Nous avons opté pour celle de la figure 11 b.

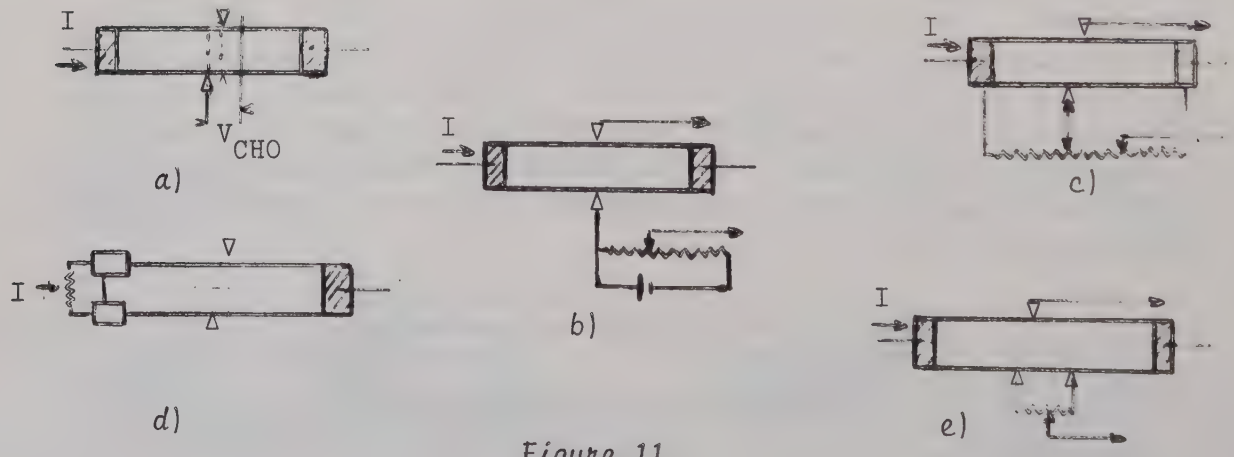


Figure 11

2°/ Effet ETTINSGHAUSEN :

Il se superpose à l'effet Hall et résulte de la non uniformité de répartition des électrons suivant la direction perpendiculaire à la fois au courant principal et à l'induction magnétique (44). Cette non uniformité de répartition des trajectoires électroniques est, en effet, la cause d'un échauffement non homogène. Il en résulte, essentiellement, une différence de potentiel entre électrodes de Hall, due aux thermocouples existant du fait des contacts entre les électrodes et la couche mince.

Nous avons éliminé cet effet de nos mesures, d'une part par l'emploi d'un courant primaire faible (mais on ne peut descendre au-dessous d'une certaine valeur définie par la sensibilité de l'appareil de mesure du signal de Hall) et, d'autre part, en inversant l'induction magnétique et en faisant les mesures, dans chaque sens, à intervalles de temps égaux.

3°/ Effets NERNST, RIGHI-LEDUC :

Un gradient longitudinal de température, associé à l'induction magnétique perpendiculaire, produit une différence de potentiel transversale. C'est l'effet NERNST (45). Dans les mesures à température ordinaire il a toujours été négligeable. Il faut, par contre, prendre certaines précautions, lors des mesures à basse température, pour assurer l'uniformité de température de la couche mince.

L'effet RIGHI-LEDUC (46) se traduit par un gradient de température perpendiculaire à la fois à l'induction magnétique et au gradient de température qui lui ont donné naissance. Il a toujours pu être négligé.

4°/ Magnéto-résistance :

L'effet de variation de la résistance, dû à l'induction magnétique, intéressant en lui-même pour les renseignements qu'il apporte sur l'allure générale de la surface de FERMI, peut être considéré comme un effet perturbateur dans la mesure de l'effet Hall. Il peut provoquer, en effet, une variation du courant primaire.

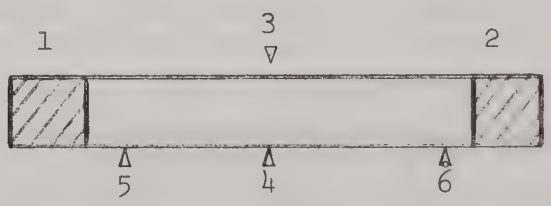
Nous l'avons rendu négligeable dans tous les cas, en plaçant, en série avec le générateur fournissant le courant primaire, une très forte résistance R. L'ensemble, générateur et résistance était

alors équivalent, en ce qui concerne la couche mince, à un générateur d'intensité.

D/ Forme des couches . Réalisation des contacts.

La forme des couches est imposée,d'une part par les mesures que l'on désire faire et, d'autre part, par le choix que l'on s'est fixé des méthodes de compensation des divers effets secondaires. La première forme utilisée était celle de la figure 10 les dimensions étant: longueur 51,5 mm largeur 13 mm. On l'a ensuite améliorée en adoptant celle de la figure 12 (longueur : 35 mm,largeur : 8 mm).

Figure 12



ELECTRODES :
1,2 principales
3,4 de Hall
5,6 de résistance

Cette forme est obtenue, lors du dépôt, par interposition d'un cache , sur le parcours des vapeurs métalliques,contre le support.

La réalisation des contacts entre la couche mince d'une part et les fils la reliant aux appareils de mesure, d'autre part, se fait à l'aide d'électrodes. Dans les premières séries de mesures celles-ci étaient peintes, avec de la laque d'Argent, sur le support. On a préféré par la suite les déposer sous le même vide que la couche mince. Elles gardent, ainsi, une forme parfaitement constante. Le dépôt des électrodes est alors réalisé à l'aide d'un cache auxiliaire, sur lequel, dans un premier temps, on vient placer le support. Ce cache a la forme donnée à la figure 13. (voir page suivante).

Dans un deuxième temps, on réalise le dépôt de la couche mince, le support étant amené contre le cache correspondant (Le dispositif expérimental utilisé est celui de la figure 6).

Les contacts électrodes-couches minces étant ainsi assurés, il reste à relier les fils du montage de mesure aux électrodes. Nous avons choisi entre de nombreuses méthodes (figure 14), essayées

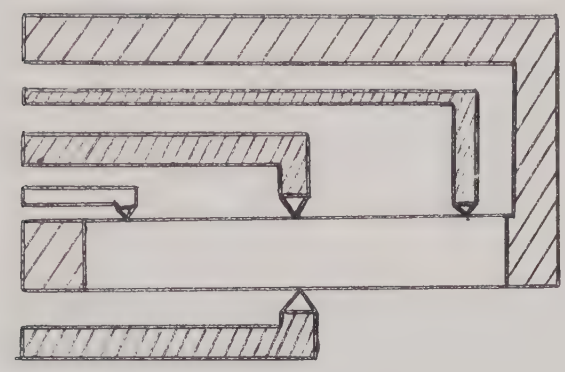


Figure 13

successivement, et parfois conservées quelques temps avant d'être abandonnées.

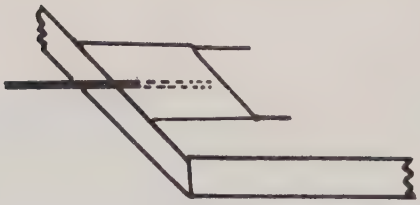
La méthode finalement employée, et la plus pratique, est celle de la figure 14c, où les contacts sont réalisés par serrage des plaquettes de cuivre d'un circuit imprimé contre le support, chaque plaquette de cuivre assurant le contact avec une électrode.

II - DISPOSITIFS DE MESURE A TEMPERATURE AMBIANTE.

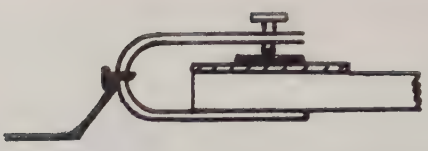
A/ Mesure à l'extérieur de l'enceinte à vide :

1°/ Production de l'induction.

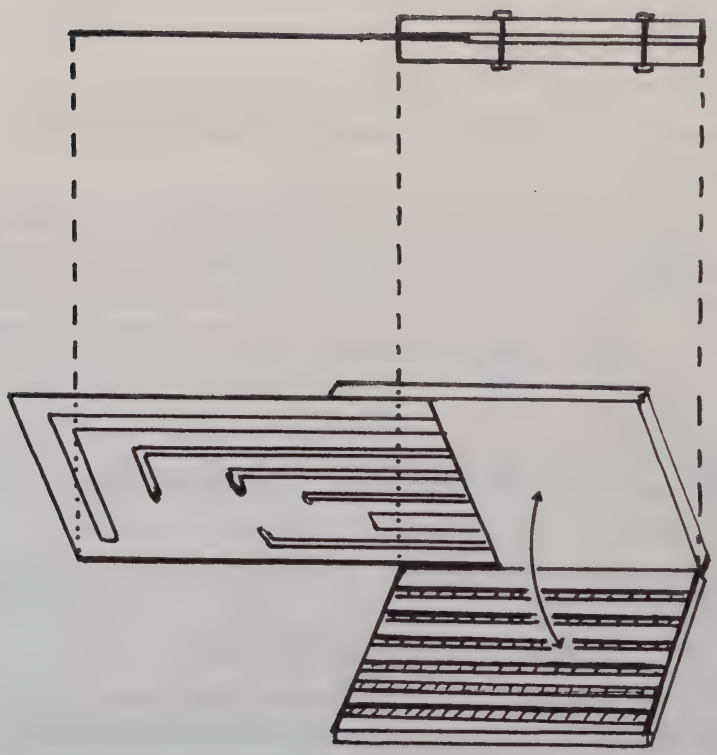
A l'intérieur de l'enceinte à vide, l'induction magnétique est obtenue à l'aide d'un petit électroaimant dont les pièces polaires ont 4 cm de côté. Selon l'entrefer utilisé, celui-ci étant réduit au maximum (épaisseur du support et de coins isolants), elle peut varier entre 0 et 1,5 Wb/m^2. L'induction est alors uniforme. Elle est déterminée, à chaque mesure, à partir de l'indication d'un fluxmètre.



a)



b)



c)

FIG. 14

Celui-ci est étalonné, par la suite, à l'aide d'une sonde de Hall dont le coefficient est connu.

2°/ Conductivité. Magnétorésistance.

La conductivité est mesurée à l'aide d'un millivoltmètre relié aux électrodes de résistance. La seule précaution à prendre est que la résistance d'entrée du millivoltmètre soit grande devant celle de la couche mince. La même mesure, en présence de l'induction magnétique, donnera le coefficient de magnétorésistance $Q = \frac{\Delta\rho}{\rho_o}$

3°/ Mesure de la tension continue de Hall.

Suivant les cas, les tensions de Hall que nous avons mesurées ont varié de un microvolt à quelques centaines de microvolts. Leur mesure, délicate, a été effectuée à l'aide de galvanomètres. Dans la première série de mesures, concernant le Bismuth, les tensions de Hall étaient relativement fortes. Elles ont pu être mesurées avec des galvanomètres dont les caractéristiques sont données dans le Tableau ci-dessous :

R interne Ω	R critique Ω	Sensibilité A/mm
20	200	$28\ 10^{-9}$
100	1 500	10^{-8}
1 500	18 000	3.10^{-9}

La mesure a pu être nettement améliorée par l'emploi d'un galvanomètre à cadre double et à shunt magnétique réglable. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Période totale sans amortissement	Résistance intérieure	Résistance extérieure critique	Sensibilité A/mm
10 sec.	50	1 à 1 500	1,2 à 0,3
	450	4000 à 100 000	0,2 à 0,03

Ce galvanomètre nous permet donc de décelerune tension de l'ordre de 30 nanovolts (1/2 division) dans le cas d'une couche très faiblement résistante. Nous avons pu constater que les phénomènes de dérive thermique, réduits au maximum, interdisent en fait d'espérer une précision meilleure que 1 division du galvanomètre. Cette précision peut néanmoins être considérée comme très satisfaisante puisque les tensions à mesurer ne sont jamais inférieures, dans les cas les plus défavorables, à 2 microvolts.

Plusieurs méthodes peuvent alors être utilisées pour la mesure de la tension de Hall.

- On compense par un pont de mesure la tension continue apparaissant entre électrodes de Hall. Le galvanomètre est, dans ce cas, un appareil de zéro. Cette méthode, théoriquement la plus satisfaisante, est souvent rendue délicate en pratique par les phénomènes de dérive.

- On ne compense pas la tension de Hall, la mesure est alors effectuée avec un courant transversal mesuré au galvanomètre. Il faut donc étalonner celui-ci dans les conditions de la mesure. De plus, le courant transversal doit être pratiquement négligeable devant le courant longitudinal pour ne pas perturber la mesure. Dans les cas où la méthode de zéro était applicable, on a pu vérifier qu'il en était bien ainsi (le courant transversal est de l'ordre, en général, de 50 nanoampères et le courant longitudinal de l'ordre de 100 μ A à 5 mA).

B/ Mesure à l'intérieur de l'enceinte à vide.

1°/ Réalisation des contacts.

a/ Support en verre :

Le support devant être le plus mince possible, nous utilisons les lamelles couvre-objet de microscope de dimensions 50 x 22 mm.

Un support en isolant, dans lequel vient s'encastrer la lamelle de verre, permet de commander mécaniquement la rotation de l'ensemble et assure le relais électrique avec les fils de mesure (Figure 15). Les électrodes sont réalisées à partir de rainures creusées dans l'isolant et remplies de laque d'Argent. Les contacts avec la couche mince du dépôt se font par collage de cette laque d'Argent des

électrodes à une goutte de la même substance placée en regard sur la lamelle de verre. Celle-ci est placée sur la partie supérieure du support, l'arrivée des vapeurs métalliques se faisant par le bas. L'épaisseur de l'ensemble support isolant et lamelle de verre ne peut être réduite, dans la région destinée à pénétrer dans l'entrefer de l'électroaimant, à moins de 8 à 9/10e de mm.

b/ Support en mica :

Dans ce cas, les électrodes sont déposées sous le vide du dépôt. Des électrodes intermédiaires, peintes à la laque d'Argent, assurent le relais avec une plaquette d'isolant dont la partie en contact avec le mica possède un circuit imprimé. Cette plaquette d'isolant est mobile autour d'un axe permettant des translations et des rotations (Figure 16)

2°/ Production de l'induction :

C'est, avec le problème précédent, le point délicat de la mesure sous vide. Il faut, en effet, que le groupe de pompage soit capable d'atteindre, malgré le dégazage des pièces introduites dans l'enceinte à vide, un vide limite satisfaisant.

Le débit du second groupe de pompage utilisé étant suffisant, nous avons pu introduire dans l'enceinte, un électroaimant de dimensions très réduites. L'entrefer étant cependant très faible, il nous a permis d'atteindre des inductions de l'ordre du Wb/m^2. D'autre part, nous avons pu vérifier, à l'aide d'une sonde de Hall très petite, que l'induction est uniforme dans tout l'entrefer (à 2 % près aux extrémités).

La disposition générale est alors celle de la figure 17.

Le support peut être amené successivement dans les positions 1, 2, 3 correspondant respectivement au dépôt de la couche principale, des électrodes et à la mesure de l'effet Hall.

III - DISPOSITIFS DE MESURE AUX BASSES TEMPERATURES

A/ Refroidissement par vapeurs d'azote.

Un premier dispositif, assez rudimentaire, a permis une étude rapide de l'influence de la température sur la conductibilité et le

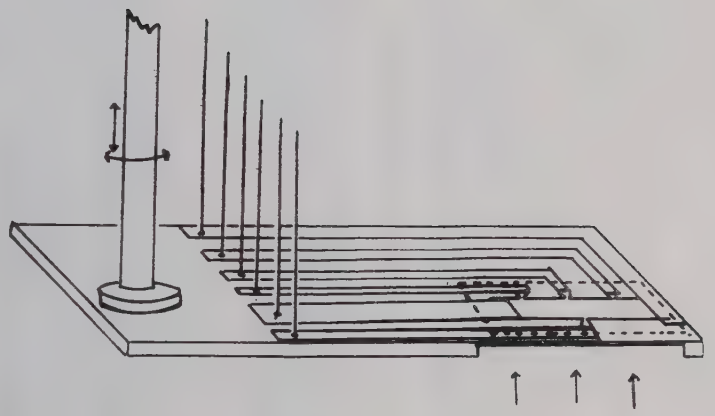


FIG. 15

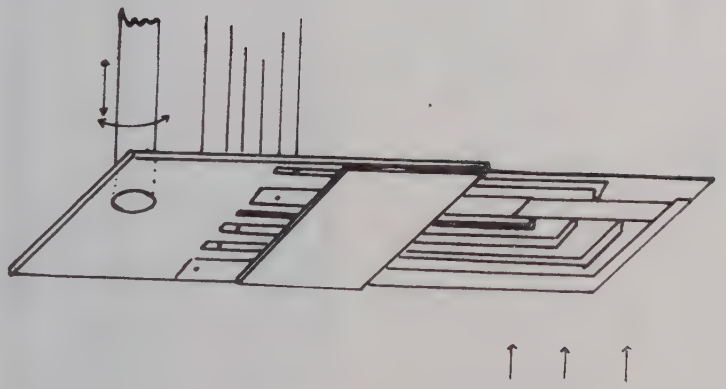


FIG. 16

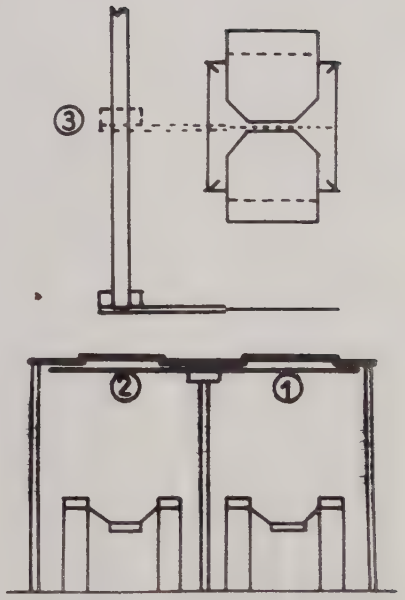


FIG. 17

coefficient de Hall de couches minces d'Argent. La couche mince, placée dans l'entrefer d'un gros électroaimant, était soumise à l'intense circulation de vapeurs d'azote dans un conduit constitué par un très bon isolant thermique (Figure 18).

Le support utilisé alors pour déposer la couche mince doit être du mica car les contacts sur verre forment bilames et s'ouvrent à basse température. Les contacts sont réalisés comme il a été dit précédemment.

B/ Refroidissement dans l'enceinte à vide.

Ayant réalisé un dispositif de mesure de l'effet Hall, à température ordinaire, dans l'enceinte à vide, il nous a paru souhaitable d'améliorer ce dispositif par la possibilité de faire aussi ces mesures à basse température. Nous disposions pour cela d'une platine supérieure munie d'un petit réservoir à azote liquide (Figure 19).

Nous avons pensé refroidir l'électroaimant lui-même en le plaçant contre la platine réfrigérante et en assurant un bon contact thermique. La couche mince, placée dans le très faible entrefer de l'aimant, doit alors prendre, pratiquement, au bout d'un temps plus ou moins long, une température voisine de celle de l'azote liquide. Il faut pour cela protéger l'ensemble réservoir d'azote et électroaimant, du rayonnement important en provenance des platines et du manchon.

Nous avons réalisé (Figure 20), une enceinte protectrice enfermant l'ensemble réservoir-électroaimant à l'aide d'un très bon isolant dont la parfaite tenue au vide et le faible dégazage sont très satisfaisants. Une fente pratiquée dans la paroi isolante permet d'introduire la couche mince dans l'entrefer de l'électroaimant . Le réservoir d'azote liquide, sur la platine supérieure, ayant une contenance très faible (de l'ordre de 0,5 l), il est pratiquement nécessaire de l'alimenter en permanence. Nous avons réalisé, pour cela, un asservissement du niveau de l'azote dont le principe et la description sont donnés dans l'annexe II.

Il est possible, avec ce dispositif, à condition d'introduire un gaz inerte dans l'enceinte *, d'atteindre une température, au

* *Les seules couches minces étudiées avec ce dispositif étant des couches d'argent, nous avons utilisé de l'azote.*

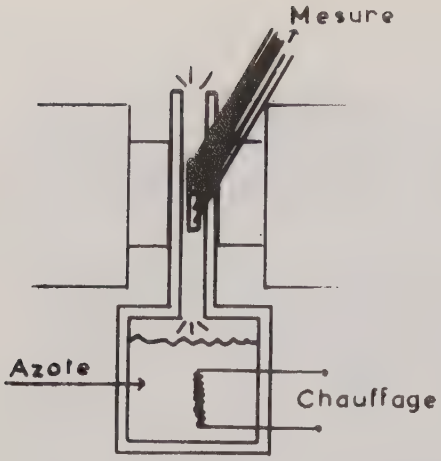


FIG. 18

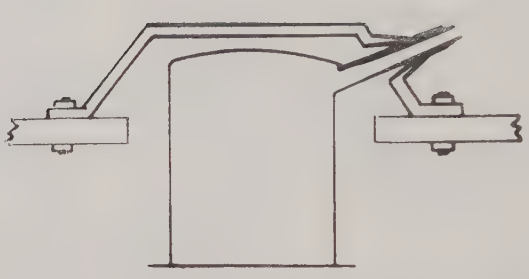


FIG. 19

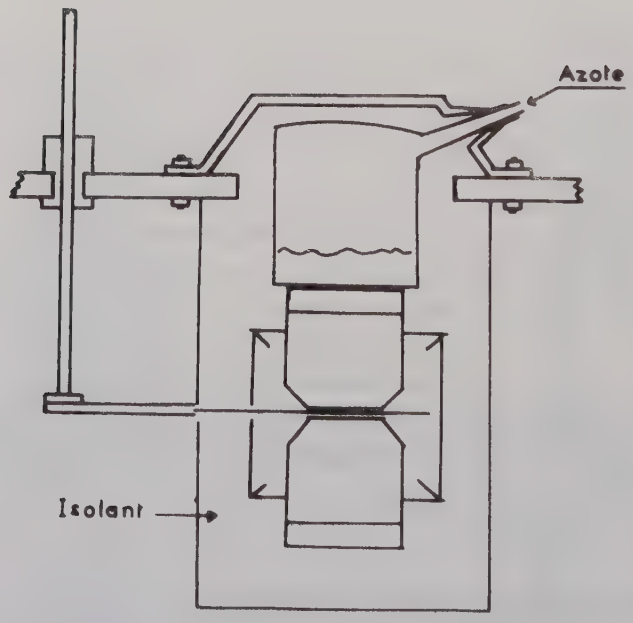


FIG. 20

niveau de la couche mince, de -180° C. Le refroidissement est relativement rapide (environ 150 mn) et le réchauffement peut être de 20 à 30 mn, à l'aide, par exemple, d'un courant intense dans la bobine de l'électroaimant (les courants de mesure ne causent qu'un échauffement inappréciable). La température est mesurée à l'aide d'une sonde industrielle en fil de platine et son pont de mesure d'une part et, d'autre part, par une couche mince d'Argent très épaisse, étalonnée, placée en permanence dans l'entrefer, dans des conditions exactement identiques à celles de la couche mince étudiée. Les contacts et la mesure de l'induction sont réalisés comme précédemment *.

Ce dispositif nous a permis la mesure dans l'enceinte à vide, sans aucune exposition à l'air, à des températures allant de + 30° C à - 170° C, de la conductibilité et de l'effet Hall de couches minces d'Argent.

---

* Les seuls supports utilisés sont en mica.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES COUCHES MINCES DE BISMUTH ET DE TELLURE INFLUENCE DES VAPEURS RESIDUELLES SUR LEURS PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - CLASSIFICATION DES SOLIDES

Les solides sont généralement classés, d'après leurs propriétés électroniques, en plusieurs catégories : métaux, semi-conducteurs, semi-métaux et isolants. Dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, la dernière bande d'énergie, pleine d'électrons, est séparée de la première bande vide par un intervalle d'énergie, ou bande interdite, important s'il s'agit d'un isolant et beaucoup plus faible s'il s'agit d'un semi-conducteur. A l'opposé, les métaux sont souvent caractérisés par un recouvrement des bandes d'énergie les plus hautes d'où il résulte un grand nombre d'états quantiques disponibles dans la bande contenant les électrons de conduction. La structure de bandes des semi-métaux est intermédiaire : la bande interdite est étroite, et, de plus, il existe quelques recouvrements de bandes, localisés dans certaines directions. Il en résulte le passage d'un petit nombre d'électrons dans la bande dite de conduction, laissant autant de "trous" dans la bande de valence.

II - PROPRIETES SEMICONDUCTRICES D'UN SEMIMETAL EN COUCHES MINCES.

Les semimétaux sont donc des intermédiaires naturels entre les métaux et les semiconducteurs.

Il est bien connu que les couches très minces des métaux nobles eux-mêmes présentent, généralement, un comportement semiconducteur (47). En particulier la résistivité de telles couches, nettement supérieure à celle du métal massif, présente un coefficient de variation, en fonction de la température, négatif (48); elle dépend également de la tension appliquée aux bornes de l'élément (49), et peut être modulée

par un champ électrique normal au plan de la couche mince (50); On a pu, aussi, mettre en évidence un accroissement de la conductibilité par adsorption de gaz (51), effet bien connu dans le cas des oxydes semiconducteurs. Enfin, pour ne citer que l'essentiel, on a pu relever des bandes d'absorption anormales situées dans l'infrarouge (52).

La considération, d'une part, de la presque similitude entre la structure de bandes des semi-métaux et des semiconducteurs et, d'autre part, des propriétés semiconductrices des couches très minces métalliques, nous avait conduit, lors d'une thèse de 3ème cycle (53), à faire l'étude de couches plus épaisses d'un semi-métal, espérant mettre en évidence un comportement semiconducteur marqué. Nous espérions alors les rendre utilisables dans des réalisations de type industriel. Notre choix s'était porté sur le Bismuth.

CHAPITRE II

BISMUTH

I - INTRODUCTION

A/ Structure de bandes

Avec ses cinq électrons de valence par atome, le Bismuth pourrait avoir des propriétés métalliques, puisque chaque zone de BRILLOUIN, soit chaque bande, contient deux états quantiques disponibles par maille de réseau. Mais il cristallise dans une structure rhomboédrique comportant deux atomes par maille, si bien que, finalement, les dix électrons de valence correspondants devraient remplir complètement cinq zones de BRILLOUIN. On pense donc, de ce fait, à un comportement semiconducteur possible, mais les limites de zone, dans certaines directions, correspondent à un intervalle d'énergie faible, autorisant un certain nombre d'électrons à franchir cet intervalle et à sauter dans la zone suivante. Finalement, on peut donner une image sommaire de la structure de bandes du Bismuth, en la résumant comme suit, d'après les hypothèses généralement admises (54).

- Les recouvrements de bandes sont localisés dans certaines directions bien particulières et ont pour conséquence un nombre n d'électrons de conduction de l'ordre d'un pour dix mille atomes et un nombre égal de trous (55).

- Les propriétés peuvent être décrites à l'aide d'un modèle utilisant une surface de FERMI comportant trois ellipsoïdes de révolution d'axes parallèles à l'axe ternaire pour les électrons et un ou plusieurs ellipsoïdes pour les trous (19).

- L'étude de la conductibilité et de l'effet Hall peut se faire, dans une bonne approximation, en raisonnant avec des temps de relaxation isotropes (19) (20) .

On peut donner une image de la structure de bandes du Bismuth en coupant l'espace des moments par un plan choisi de telle sorte qu'il contienne une direction de recouvrement des bandes. On a alors le schéma ci-dessous (54) .

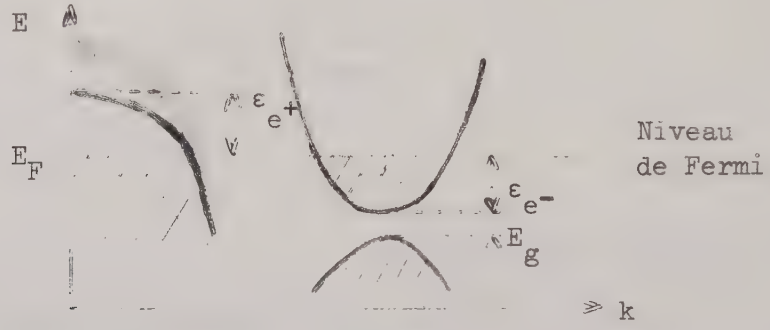


Figure 1

E_g bande interdite $\varepsilon_{e^+} + \varepsilon_{e^-}$ énergies de recouvrement des bandes. E_F énergie du niveau de FERMI.
L'addition d'impuretés modifie cet aspect et on peut arriver, dans certains cas, à un modèle où les bandes ne se recouvrent plus (55 à 57).

B/ Propriétés galvanomagnétiques du Bismuth à l'état massif.

1°/ Propriétés galvanomagnétiques des monocristaux

Les monocristaux de Bismuth ont été étudiés par de nombreux auteurs (19) (23) (54), qui ont ainsi permis d'arriver aux conclusions ci-dessus, en ce qui concerne la structure de bandes. Les tenseurs représentant les propriétés galvano-magnétiques du Bismuth ont été publiés par OKADA (58). Nous donnons ci-dessous les composantes de la conductivité, du coefficient de Hall et de la magnéto-résistance, suivant la direction parallèle à l'axe ternaire (repérée par l'indice $\parallel$) et dans le plan perpendiculaire (indice $\perp$).

	45° C	0° C	- 70° C	+ 27° C *
$\rho_\perp$ 10^{-8} Ωm	126	105,5	76	117,5
$\rho_{//}$	159,5	135	99,5	149,5
$R_{H\perp}$ 10^{-8} $\frac{\Omega m}{Tesla}$	- 121	- 169	- 274	- 138
$R_{H//}$	+ 6	+ 6	+ 9	+ 6
$\Delta\rho_\perp$ 10^{-6} $\frac{\Omega - m}{(Tesla)^2}$	1,79	3,81	15,25	2,2
$\Delta\rho_{//}$	0,448	0,95	3,5	0,53

La limitation du libre parcours moyen des porteurs par les dimensions de monocristaux de Bismuth a été étudié à très basse température (23).

2°/ Propriétés galvanomagnétiques du Bismuth polycristallin

En ce qui concerne le Bismuth massif polycristallin, l'ordre de grandeur pour la résistivité est de 125 10^{-8} Ω-m (59) et le coefficient de Hall a été trouvé voisin de - 60 10^{-8} M K S A (60) (61).

Des résultats très intéressants ont été publiés par IVANOV et PAPOV (62) dans le cas de poudres microcristallines de Bismuth obtenues par broyage d'un monocristal.

Ils concernent l'effet de la limitation du libre parcours moyen des porteurs par la dimension moyenne des grains. La résistivité varie en bon accord avec les prévisions théoriques, tandis que pratiquement aucun effet notable ne se manifeste dans le comportement du coefficient de Hall.

* *Les valeurs à 27° C sont déduites des autres valeurs, données par OKADA, par interpolation.*

C/ Propriétés galvanomagnétiques des couches minces de Bismuth.

Les résultats obtenus par les divers chercheurs qui se sont intéressés aux couches minces de Bismuth, font ressortir une certaine diversité.

La résistivité des couches est, en général, nettement supérieure à celle du Bismuth massif (63), tandis que la plupart des valeurs publiées pour le coefficient de Hall de ces couches sont positives. LEVERTON et DEKKER (64) qui opèrent avec une vitesse de condensation faible (entre 5 et 35 Å/s) BONFIGLIOLI, COHEN et MALVANO (65) qui condensent le Bismuth sous une pression de 10^{-5} Torr sur un mica non prédégazé, COLOMBANI et HUET (66) dont les couches sont enfermées entre deux couches d'oxyde de Bismuth, trouvent généralement des coefficients R_H positifs ou très faiblement négatifs. Cependant, BUCKEL (67) qui condense le Bismuth sur un support maintenu à 6° K, obtient des coefficients R_H de l'ordre de -21.10^{-8} MKSA, mesuré à température ordinaire. Plusieurs auteurs ont signalé un changement de signe de ce coefficient quand l'épaisseur varie (66) (68). L'influence de l'adsorption d'oxygène ou de l'oxydation des couches minces de Bismuth a été mise en évidence (69) (70); SURHMANN (69), en particulier, a montré, par l'étude des propriétés photoélectriques, que les molécules d'oxygène se dissocient en atomes accepteurs, piègeant des électrons qu'ils supposent provenir de la bande de conduction. L'influence de ces phénomènes d'adsorption sur la conductivité et le coefficient de Hall a été étudiée expérimentalement par FRISTCHE et SEUFERT (70).

En ce qui concerne la structure des couches, tous les auteurs sont d'accord sur le fait qu'elles sont polycristallines avec, généralement, une orientation préférentielle de l'axe de symétrie principale (ternaire) perpendiculairement au plan du support (71) à (77). Ce phénomène d'orientation préférentielle des cristallites dans la condensation sous vide d'un métal à bas point de fusion, est assez général (78).

Des anomalies de structure ont cependant été signalées dans les couches très minces (79) (80).

D/ Premiers résultats expérimentaux

De l'ensemble des lames étudiées dans notre thèse de 3ème cycle, était très nettement ressorti le résultat suivant : dans les

conditions expérimentales utilisées, le coefficient de Hall, mesuré à l'air aussitôt après dépôt, était positif pour les couches très minces (quelques centaines d'angströms) de Bismuth. Pour des couches plus épaisses, exposées à l'air, le coefficient d'abord négatif subissait, dans le temps, une variation dans le sens d'une augmentation algébrique, jusqu'à devenir, dans certains cas, positif.

L'évolution, assez lente et limitée dans l'air ambiant, était accélérée par une élévation, même faible, de température et la limite vers laquelle tendait le coefficient, était ainsi reculée. Enfin, les couches les plus épaisses gardaient toujours un coefficient négatif.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'influence de différents paramètres, les uns intervenant pendant l'évaporation sous vide, les autres provoquant une évolution des caractéristiques des couches déjà condensées. Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude, de façon à préciser nettement l'influence de chaque paramètre entrant en jeu dans ces phénomènes et de contribuer ainsi à expliquer les propriétés des couches minces à partir des propriétés connues du Bismuth massif. C'est le but du présent travail.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES GALVANOMAGNETIQUES DES COUCHES MINCES DE BISMUTH.

A/ Conditions expérimentales

Nous avons réalisé deux séries de mesures avec des conditions expérimentales très différentes. Les résultats relatifs aux deux séries seront exposés simultanément en rappelant pour chacun d'eux, celle à laquelle il se rapporte.

La description des dispositifs expérimentaux ayant été donnée dans la deuxième partie de ce travail, nous nous limiterons, dans ce qui suit, à une énumération des conditions de formation et d'étude des couches.

1°/ Première série de mesures

Les couches minces de Bismuth étudiées dans cette série de mesures étaient déposées sur un support en verre nettoyé chimiquement, puis par effluvage ionique. Le vide limite permis par le groupe

de pompage était de 10^{-5} Torr et le débit du groupe était faible (de l'ordre de 100 l/s à 10^{-4} Torr. La pression résiduelle n'était pas, de ce fait, constante pendant la condensation, mais remontait jusqu'à des valeurs de l'ordre de 10^{-4} Torr lors de la formation de couches épaisses. Le creuset de chauffage du Bismuth à évaporer, constitué par un filament de tungstène enroulé en spirale, permettait des vitesses d'évaporation de 50 à 100 Å/s. La distance creuset-support était de l'ordre de 10 à 12 cm et un dispositif à volet mobile, commandé de l'extérieur par aimant permanent, permettait d'éliminer du dépôt les premières vapeurs métalliques. Enfin, la pureté du Bismuth utilisé n'était pas parfaite (99,99 %).

Les mesures étaient effectuées, aussitôt après dépôt, à l'air, dans l'entrefer très faible (1 à 2 mm) d'un petit électro-aimant, donnant des inductions allant jusqu'à 1,5 Wb/m^2. Les couches étaient rectangulaires, de rapport longueur/largeur égal à 4. Les fils d'amenée du courant étaient fixés à la couche par de la laque d'Argent.

2°/ Deuxième série de mesures

Les conditions de formation des couches ont été nettement améliorées :

- emploi de Bismuth spectroscopiquement pur;
- remplacement du groupe de pompage précédent par un groupe permettant d'atteindre des pressions résiduelles de l'ordre de 7 à 8 10^{-7} Torr. avec un débit de 1200 litres/sec à 10^{-4} Torr donc très supérieur au précédent.
- utilisation du tantale pour la fabrication des creusets, ce qui permet des vitesses d'évaporation plus élevées (2 à 300 Å par seconde).
- distance creuset-support portée à 15 cm sauf spécification contraire.

Les mesures ont été effectuées de façon identique aux précédentes.

B/ Evolution des propriétés galvanomagnétiques en fonction du temps de vieillissement des couches

Le phénomène d'évolution des propriétés lors du vieillissement des couches de Bismuth, que nous avions constaté lors de notre thèse de 3ème cycle, doit permettre une interprétation relativement aisée. Il pourra servir de point de départ à l'étude complète des propriétés galvanomagnétiques obtenues dans le cas des couches minces de Bismuth.

1°/ Etude expérimentale :

Les deux séries de mesures ont donné, dans ce cas, des résultats identiques.

Nous avons étudié, à 30°C, le vieillissement des couches (81). Les résultats sont consignés dans les courbes de la figure 2, représentant l'évolution de R_H en fonction du temps pour différentes couches dont les épaisseurs sont indiquées. (Figure 2)

On constate une augmentation algébrique du coefficient de Hall de toutes les couches montrant un accroissement de la conduction de type P. Par ailleurs la variation est d'autant moins marquée que l'épaisseur de la couche est plus faible. Il est intéressant de remarquer que lors de cette augmentation algébrique de R_H, corrélativement, la résistance des couches diminue (Figure 3).

2°/ Discussion des résultats obtenus :

a/ *Chimisorption* :

Une hypothèse susceptible de rendre compte du phénomène d'évolution des propriétés des couches dans le temps est l'adsorption de gaz. En effet, de nombreux calculs (85) montrent qu'une particule chimisorbée constitue un centre de localisation pour un des électrons ou des trous libres du réseau. Elle joue donc un rôle analogue aux atomes d'impuretés dopant un semiconducteur et cela d'autant plus que, dans notre cas, qui concerne des couches minces, les phénomènes de surface intéressent pratiquement toute la couche.

L'augmentation algébrique du coefficient de Hall montre, lors du vieillissement des couches minces de Bismuth, que les porteurs piégés sont des électrons et que les particules chimisorbées sont

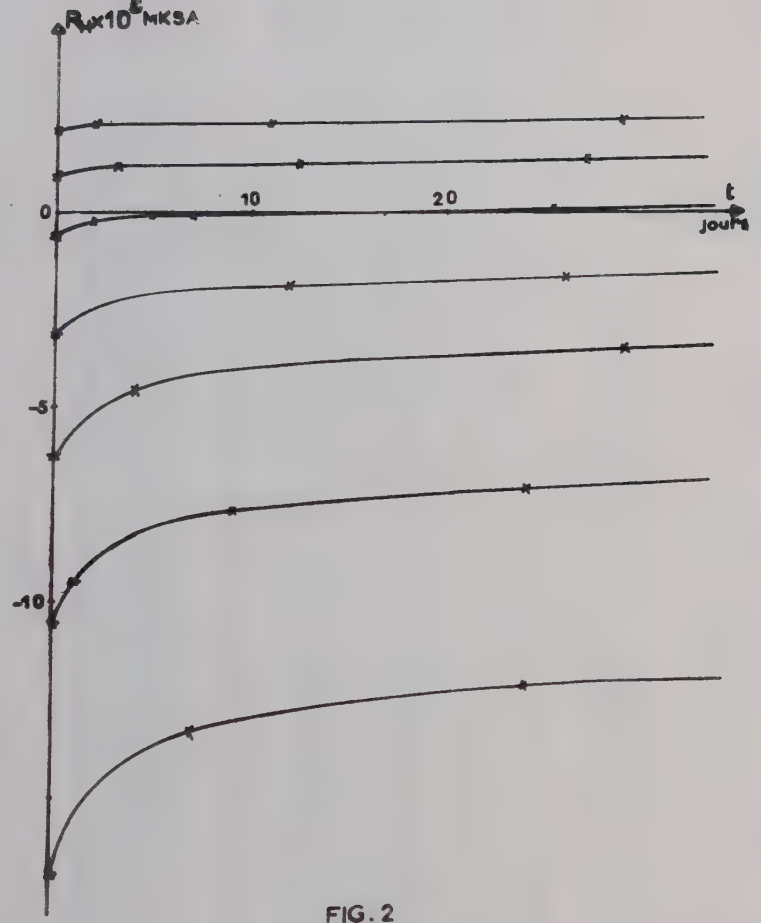

$R_H \times 10^5$ MKSA
0
10
20
t
jours
-5
-10

FIG. 2

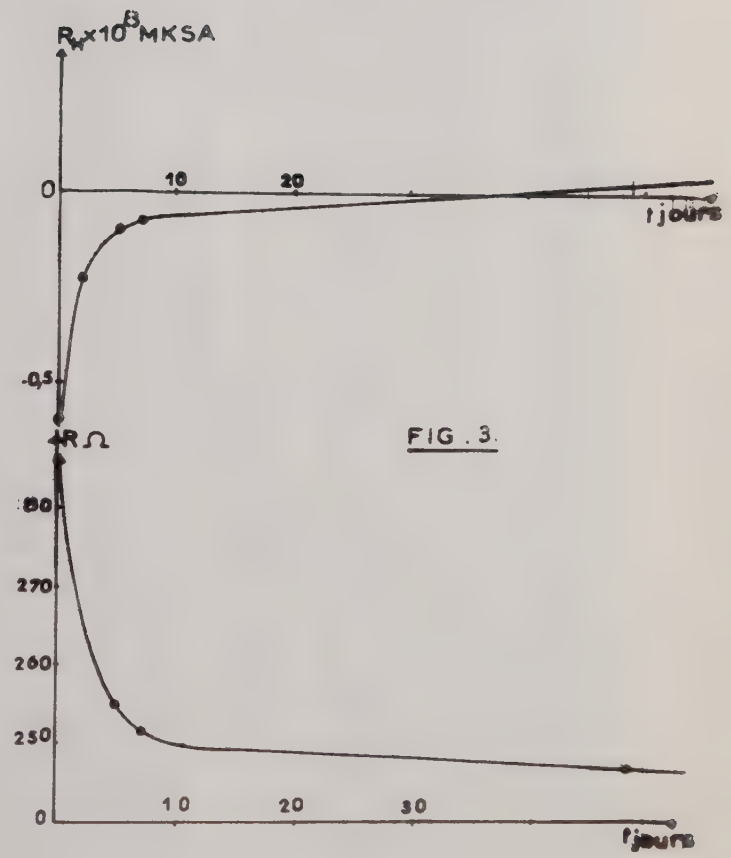
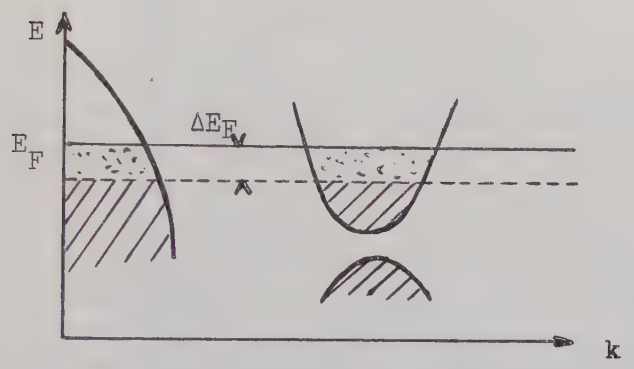

$R_H \times 10^3$ MKSA
0
10
20
t jours
-0,5
R Ω
280
270
260
250
0
10
20
30
t jours

FIG. 3.

acceptrices. L'accroissement corrélatif de la conductibilité semble situer l'origine des électrons piégés dans la bande de valence puisque cela augmente alors le nombre de trous. Cette apparente simplicité du phénomène de vieillissement analysé globalement cache, en fait, un mécanisme certainement plus complexe. Si on se réfère au schéma de structure de bandes du Bismuth, qu'on supposera valable dans notre cas, et si on admet que seuls sont disponibles les électrons situés à proximité du niveau de FERMI, on s'aperçoit que les particules chimisorbées peuvent piéger indifféremment des électrons de la bande de conduction ou de la bande de valence. La fixation d'électrons par les molécules chimisorbées, s'accompagne d'un abaissement du niveau de FERMI. A une diminution donnée de l'énergie de FERMI correspondra un plus grand nombre de trous créés dans la bande de valence que d'électrons enlevés à la bande de conduction. D'où l'accroissement algébrique important de R_H et la légère augmentation de σ constatés.



Cette interprétation, qui supposerait entre autres une structure de bandes du Bismuth en couches minces, identique à celle du métal massif, est certainement grossière. Quoiqu'il en soit il semble bien qu'il soit possible de rendre compte du phénomène de vieillissement par la chimisorption de particules acceptrices contenues dans l'air ambiant, donc très probablement de molécules d'oxygène. La chimisorption d'oxygène est en effet responsable de la création d'un niveau d'énergie accepteur dans la bande interdite (86). Des électrons peuvent alors être piégés suivant la réaction

$$O_2 + e^- \rightarrow O^- + O$$

Sur un oxyde semiconducteur de type P, par exemple, les électrons piégés proviennent de la bande de valence et il en résulte un accroissement de la conductivité (85). Cette hypothèse peut également paraître satisfaisante. Pourtant FRITSCHE et SEUFERT (70) ont montré que la résistivité d'une couche de Bismuth, d'environ 100 Å d'épaisseur, diminue très faiblement (1 %) sous une pression de 10^{-5} Torr d'oxygène, et qu'elle augmente quand cette pression est élevée; corrélativement, le coeffi-

cient de Hall subit un accroissement algébrique. Ce résultat concorde donc avec les nôtres en ce qui concerne l'évolution de R_H, par contre le comportement de la résistivité diffère. Cependant, nous avons pu également observer, pour certaines de nos couches les plus minces, un accroissement net de la résistivité, phénomène également noté par DRUMHELLER (63). Il apparaît donc possible que l'adsorption d'oxygène n'ait pas le même effet, quelle que soit l'épaisseur des couches étudiées et, de ce fait, quelles que soient les conditions de la condensation. L'hypothèse faite ne paraît donc pas devoir être éliminée a priori.

b/ *Evolution de la structure des couches*

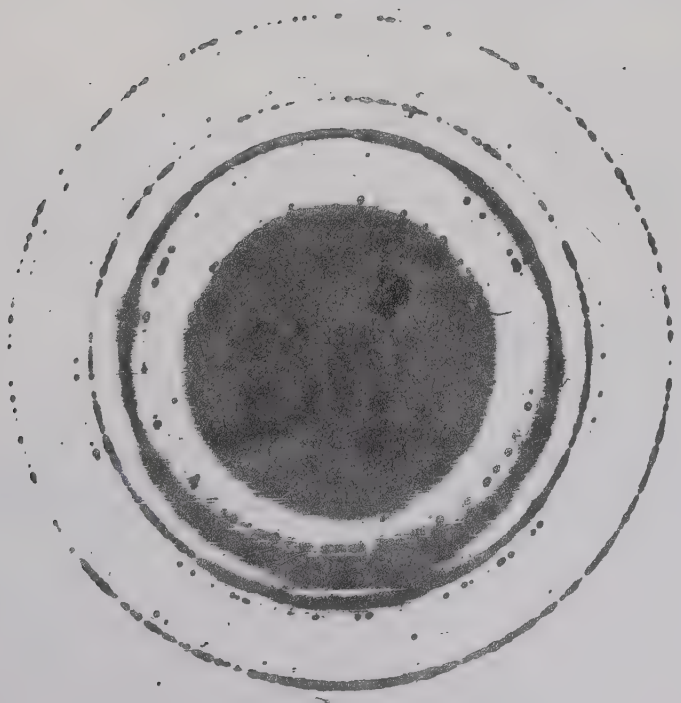
Les propriétés des couches minces subissent, très généralement, après leur condensation, une évolution correspondant à une réorganisation du réseau cristallin du dépôt (27). Un tel processus est habituellement accompagné d'un abaissement de la résistivité et peut donc être invoqué dans notre cas. Mais il est remarquable de constater que, corrélativement, le coefficient de Hall des couches étudiées subit un accroissement algébrique. Une explication qui supposerait une structure semi-amorphe de la couche avec une évolution vers une structure polycristalline où les grains seraient orientés au hasard, doit donc être écartée, car le coefficient de Hall du Bismuth fondu est légèrement négatif (83), tandis que celui du Bismuth polycristallin est très négatif (voir page 59). Pour que la réorganisation du réseau puisse expliquer un accroissement algébrique de R_H, il faut que l'évolution de la cristallisation se fasse avec une orientation préférentielle des grains dont l'axe ternaire serait perpendiculaire au plan du support. Pour une telle orientation, en effet, dans la mesure de l'effet Hall, l'induction magnétique est parallèle à l'axe ternaire et la composante du coefficient de Hall, pour cette disposition, est positive (voir page 59).

Une telle explication peut paraître très satisfaisante puisque les couches condensées de Bismuth prennent généralement cette orientation et il est naturel que la croissance des grains cristallins, qui suit la condensation, subisse cette influence.

Nous avons étudié au microscope électronique * la structure

* *Je remercie M. le Professeur CAMBAR qui nous a permis d'effectuer cette étude dans son laboratoire et Mlle LEBLANC qui s'est chargée de ce travail.*

FIG. 4



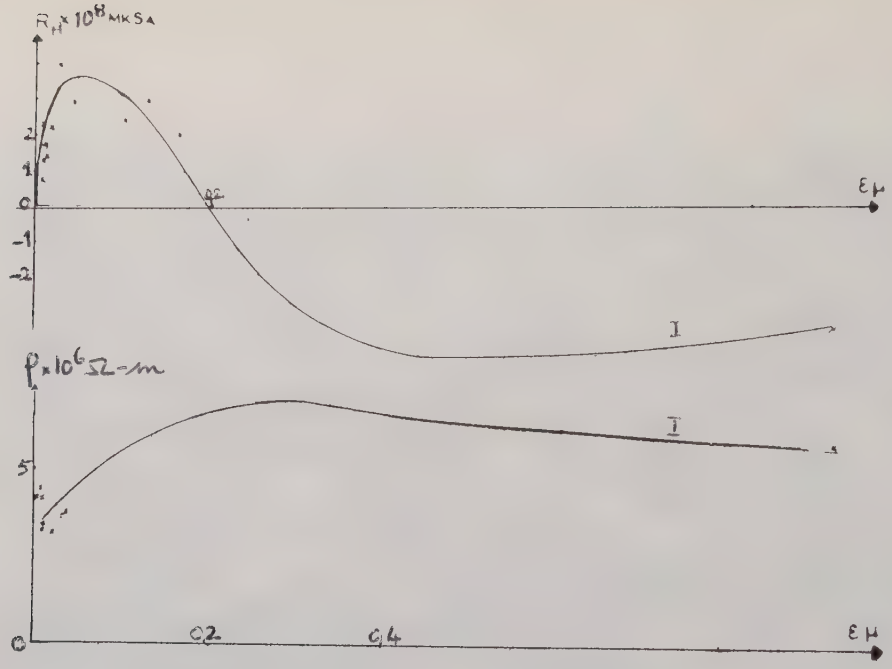


FIG. 5 - I

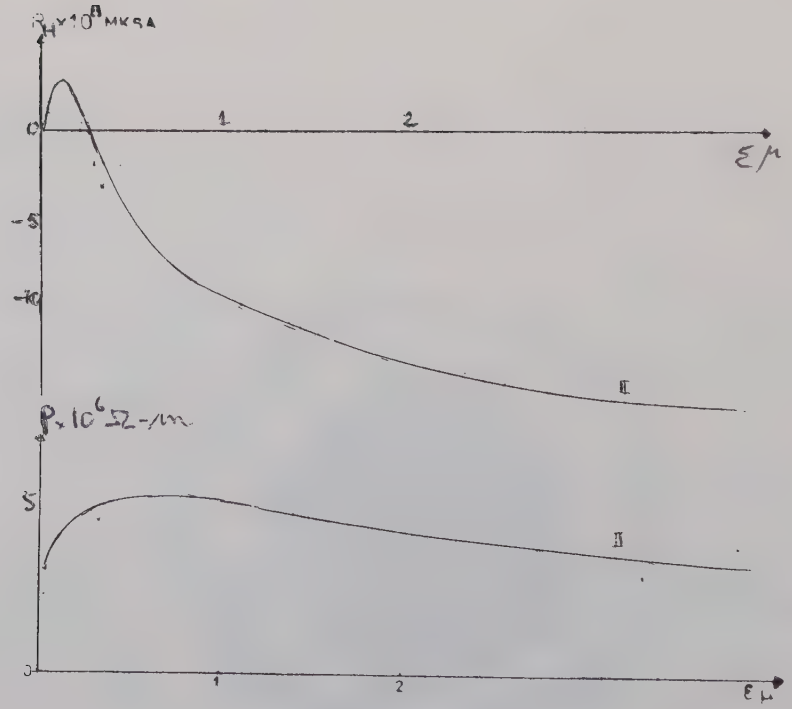


FIG 5-II

de couches minces de Bismuth déposées sur collodion * .

Les clichés (Figure 4) montrent que les couches sont polycristallines et l'examen des anneaux de diffraction montrent que les orientations des microcristaux sont réparties au hasard. Mais ces résultats peuvent ne pas être probants quant à l'orientation des couches étudiées, déposées sur verre, à cause, d'une part de la différence de nature des supports et, d'autre part, du phénomène de réorganisation du réseau, du fait de l'énergie apportée au point d'impact, par les électrons. Nous avons pu observer, en effet, une importante migration des grains cristallins, à la surface du support, lors de l'arrivée sur celui-ci du faisceau d'électrons. Ce phénomène a déjà été constaté (84). Cette étude au microscope électronique ne nous permet donc pas de conclure et, étant donné les nombreux résultats obtenus par d'autres chercheurs (71 à 77), montrant cette orientation préférentielle des grains cristallins constituant les couches minces de Bismuth, nous pouvons considérer cette hypothèse comme valable.

C/ Propriétés galvanomagnétiques en fonction de l'épaisseur des couches. Influence des conditions de condensation sous vide.

1°/ Etude expérimentale :

a/ *Propriétés galvanomagnétiques en fonction de l'épaisseur des couches.*

En ce qui concerne la résistivité et le coefficient de Hall, les résultats sont consignés à la figure 5 : les courbes I et II sont relatives, respectivement, à la première et deuxième série de mesures. La pression résiduelle, lors de cette deuxième série de mesures, était de $5.\ 10^{-6}$ Torr (81) (87).

* *Les couches étaient examinées par transmission. Cette technique était celle habituellement utilisée au Laboratoire de M. le Professeur CAMBAR.*

Les valeurs de résistivité obtenues dans les deux cas se placent approximativement sur la même courbe.

Il n'en est pas de même en ce qui concerne le coefficient de Hall et l'on voit apparaître une influence très nette des conditions expérimentales. Cependant la forme obtenue pour les deux courbes $R_H = f(\varepsilon)$ est identique. Il semble donc que, quelles que soient les conditions de la condensation, le comportement du coefficient de Hall, lorsque l'épaisseur varie, puisse être décrit de la façon suivante : R_H, négatif pour les couches les plus épaisses, tend à croître quand ε diminue, passant à des valeurs positives quand ε est de l'ordre de 0,2 µ il tend finalement vers zéro quand l'épaisseur devient très faible.

En ce qui concerne la magnétorésistance, nous avons pu mettre en évidence une variation, avec la valeur de l'induction magnétique, de la résistivité des couches étudiées. Cette variation a déjà été observée par LEVERTON et DEKKER (64) ainsi que par COLOMBANI et HUET (82). De l'ordre de 10 % quand l'épaisseur est forte (R_H négatif) la variation de résistivité tend vers 0,5 à 1 % pour les couches les moins épaisses (R_H positif) avec une induction magnétique de 0,6 Wb/m^2, pour les couches de la deuxième série de mesures.

Les résultats de la première série de mesures, obtenus avec des couches dont les conditions de préparation étaient très différentes des autres, ne seront plus considérés par la suite .

b/ *Rôle de la pression résiduelle.*

Les conditions expérimentales sont maintenant celles de la seconde série de mesures. On a réalisé une série de couches destinée à observer l'importance de la pression résiduelle (87). Pour celà on a tracé plusieurs courbes $R_H = f(\varepsilon)$ correspondant à des pressions résiduelles, de dépôt, différentes. Les courbes de la figure 6 représentent respectivement la variation du coefficient de Hall en fonction de l'épaisseur pour des couches déposées sous une pression de 7 à 8 x 10^{-7} Torr, 5 x 10^{-6} Torr, et 10^{-5} Torr. Nous reconnaissons en chaque courbe, la forme habituelle, mais il est remarquable de constater, à mesure que la pression résiduelle augmente, que les courbes subissent une translation dans le sens d'un accroissement algébrique. Quant à la résistivité elle ne dépend pratiquement pas des conditions de la condensation.

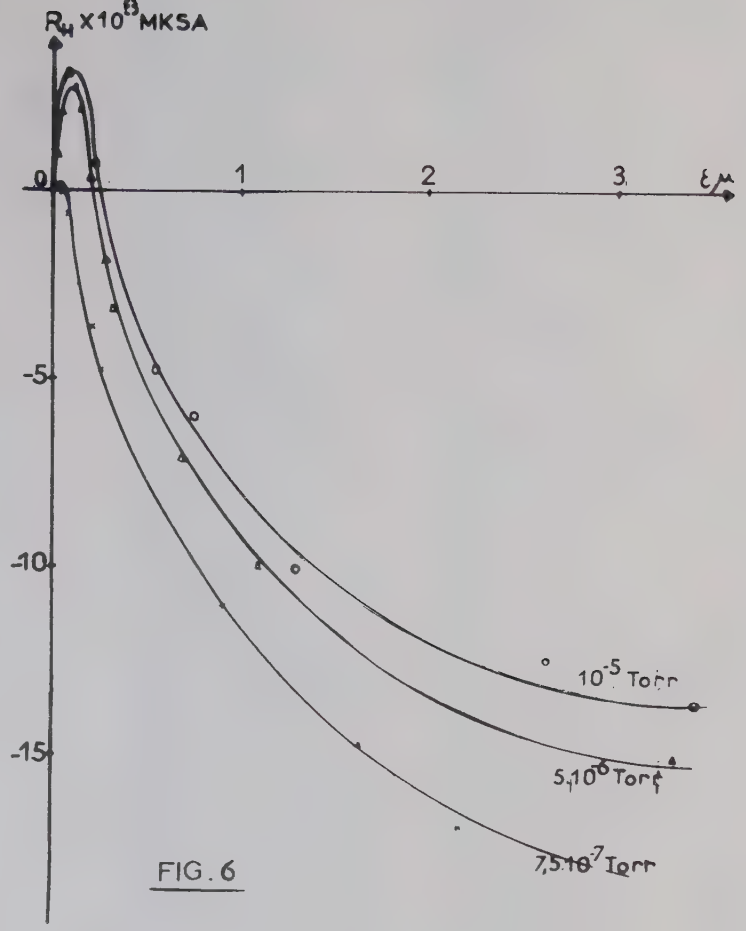

$R_H \times 10^{\beta}$ MKSA
0
1
2
3
$\varepsilon\mu$
-5
-10
-15
10^{-5} Torr
5.10^{-6} Torr
$7,5.10^{-7}$ Torr

FIG. 6

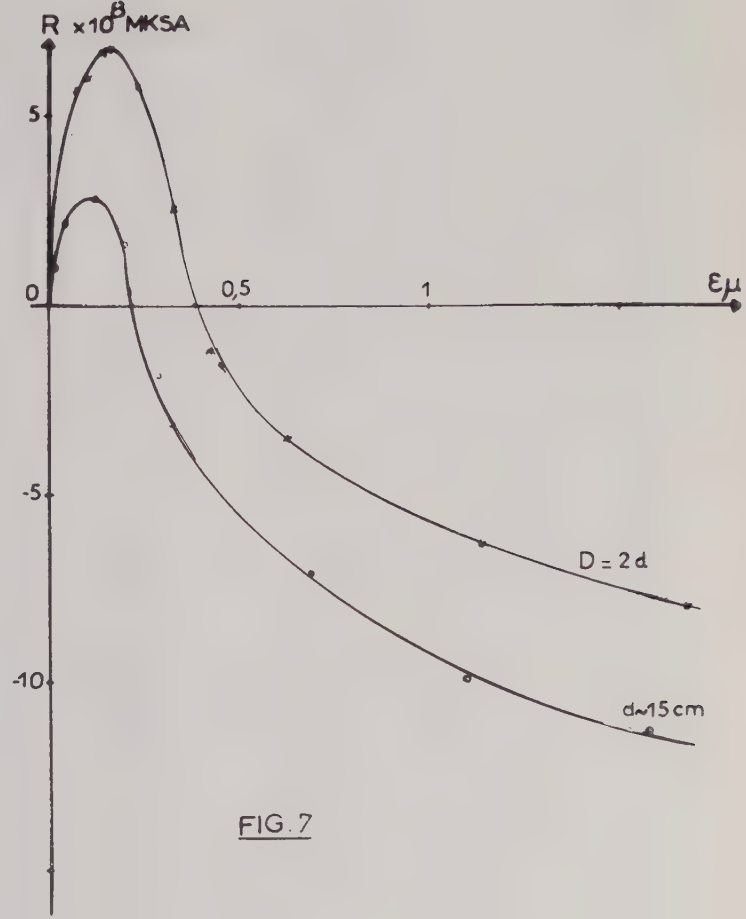

R $\times 10^{\beta}$ MKSA
5
0
0,5
1
$\varepsilon\mu$
-5
-10
D = 2 d
d~15 cm

FIG. 7

c/ *Influence de la distance creuset-support.*

La pression résiduelle étant de 5 10^{-6} Torr, on a réalisé deux séries de dépôts avec des distances creuset-support respectivement de 15 et 30 cm (87). Les courbes correspondantes sont représentées à la figure 7. On y remarque la même translation vers les valeurs algébriques plus élevées quand la distance creuset-support augmente. On doit noter que les deux séries de mesures ont été réalisées avec une même vitesse d'évaporation, c'est-à-dire avec une même température du creuset, et ainsi, la vitesse de condensation du Bismuth pour le dépôt à la distance D = 2 d était quatre fois moindre (variation en $\frac{1}{d^2}$).

2°/ Hypothèses susceptibles de rendre compte des phénomènes observés.

En admettant que le phénomène responsable de l'évolution des couches dans le temps intervient, durant la condensation, dans des proportions beaucoup plus importantes, on peut interpréter les résultats expérimentaux obtenus à partir de l'une ou l'autre hypothèse énoncées à propos de l'évolution des propriétés.

a/ *Influence du taux d'impuretés piégées.*

α - *Echelonnement des courbes* $R_H = f(\varepsilon)$

Il est possible de rendre compte, qualitativement, du phénomène d'évolution du coefficient de Hall et de la résistivité d'une couche dans le temps en admettant la chimisorption d'oxygène. L'échelonnement des courbes $R_H = f(\varepsilon)$ obtenues à diverses pressions ou diverses distances peut se justifier aisément à partir d'une hypothèse analogue, tenant compte de la probabilité de présence des molécules d'oxygène résiduel au sein de la couche métallique.

β - *Forme des courbes* $R_H = f(\varepsilon)$

Il reste, cependant, à expliquer la forme même des courbes. Remarquons, à ce sujet, que COLOMBANI et HUET (66) ont obtenu des courbes de forme identique à partir de couches de Bismuth déposées entre deux couches d'oxyde du même métal. Ces courbes étaient, cependant, nettement translatées vers des valeurs algébriques plus élevées.

L'accroissement algébrique du coefficient de Hall et l'augmentation de la conductivité lors du vieillissement d'une couche mince de Bismuth sont susceptibles d'être interprétés par chimisorption d'oxygène. En supposant que, dans le cas des couches les plus minces, la proportion de molécules de gaz adsorbées devient relativement importante, lors du passage à l'air pour la mesure, comparée au nombre d'atomes métalliques, on pourrait expliquer, par ces phéno mènes d'adsorption, les valeurs positives de R_H , mesurées aussitôt après dépôt, pour certaines couches.

Une série de mesures faites successivement sous le vide du dépôt, puis, immédiatement après, à l'air, montrant que le coefficient de Hall reste alors pratiquement inchangé, a permis d'éliminer, en ce cas, cette hypothèse. D'ailleurs, quand l'adsorption d'oxygène modifie le coefficient de Hall, il s'agit obligatoirement d'une adsorption comportant un échange d'électrons, donc d'un phénomène lent et limité genre chimisorption. Le coefficient R_H ne peut alors varier que lentement et dans des proportions peu importantes. C'est bien ce que l'on a pu constater (Figure 2).

Une autre hypothèse peut être formulée :

Si l'on considère que l'oxygène, par chimisorption, est responsable de l'évolution lente, à l'air, du coefficient de Hall et de la conductivité des couches minces de Bismuth, il apparaît clairement que la probabilité de trouver des molécules d'oxygène au sein du dépôt, probabilité non négligeable du fait même du mode de préparation des couches, doit jouer un rôle important dans les propriétés, mesurées aussitôt après dépôt, de ces couches minces.

La forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$ pourrait alors être due à une variation, suivant l'épaisseur des couches, du taux d'impuretés piégées. Les premières vapeurs métalliques condensées seraient, dans cette hypothèse, plus riches en impuretés que celles condensées par la suite. Nous discuterons cette hypothèse au paragraphe III.

b/ *Variation de structure avec l'épaisseur :*

Cette hypothèse semble être limitée à la seule explication de la forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$.

Les premières couches condensées auraient une orientation marquée de l'axe ternaire des grains cristallins perpendiculairement au plan du support, tandis que, à la vitesse de condensation utilisée,

cette orientation disparaîtrait peu à peu dans les couches suivantes (77). Les couches suffisamment épaisses seraient, en grande partie, polycristallines avec des orientations des grains réparties au hasard. Le coefficient de Hall, positif pour l'orientation prise par les premières couches, aurait ensuite tendance à se rapprocher de la valeur connue du Bismuth massif polycristallin (-60 10^{-8} MKSA).

III - DISCUSSION DES HYPOTHESES ENONCEES CONCERNANT L'ACTION DES IMPURETES ET LA STRUCTURE CRISTALLINE DES COUCHES.

Nous avons été amené, lors de l'exposé de nos résultats expérimentaux, à formuler des hypothèses dont il était alors difficile d'estimer l'importance relative. Nous essaierons de le faire dans le présent paragraphe.

A/ Hypothèse faisant intervenir le taux d'impuretés piégées.

1°/ Causes de la non uniformité de répartition des impuretés suivant l'épaisseur des couches :

La première cause est la présence du support lui-même : les premières valeurs métalliques se condensant sur le verre du support, emprisonnent les molécules de gaz adsorbées à la surface de celui-ci. Le nombre de ces molécules dépend évidemment de la pression résiduelle. Des impuretés supplémentaires sont donc systématiquement introduites dans les premières couches condensées et vont contribuer à l'accroissement algébrique du coefficient de Hall aux faibles épaisseurs. Un autre effet peut éventuellement prendre de l'importance aux grandes vitesses de condensation; pour le comprendre, il est nécessaire de considérer la géométrie du dispositif dans l'enceinte à vide (Figure 8). Entre le creuset et le support, un volet mobile, commandé de l'extérieur, permet de régler la durée du dépôt, et élimine les premières vapeurs issues du creuset. Si la vitesse d'évaporation est suffisamment élevée pour que le libre parcours moyen des molécules des gaz résiduels dans le jet des vapeurs métalliques soit faible, celles se trouvant dans l'espace creuset-support seront entraînées par

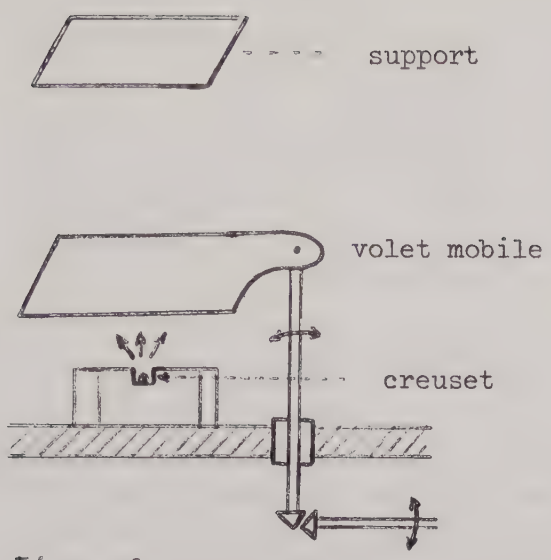


Figure 8

les premiers atomes métalliques et ne seront pas renouvelées pendant toute l'évaporation. Dans cette hypothèse, les seules molécules de gaz résiduels entraînées dans le dépôt seraient celles figurant dans l'espace support-volet mobile à l'instant de l'ouverture de ce dernier. Les premières couches métalliques condensées seraient alors plus riches en impuretés que les couches déposées par la suite (88). Cette hypothèse permettrait de justifier pleinement les phénomènes observés et, en particulier, pour une même courbe, la remontée progressive du coefficient de Hall au fur et à mesure que l'épaisseur diminue jusqu'à des valeurs positives.

2°/ Essai de vérification expérimentale de cette hypothèse.

Expérimentalement, on peut montrer que, durant les premiers instants de la condensation, la proportion d'impuretés piégées dans le dépôt est plus importante. Il suffit pour cela de réaliser des couches formées en plusieurs dépôts successifs très brefs. Une couche de Bismuth d'épaisseur 8000 Å a été ainsi réalisée en dix dépôts successifs, sous une pression résiduelle de 5×10^{-6} Torr, à une distance creuset-support d = 15 cm, la vitesse d'évaporation étant celle utilisée précédemment. L'intervalle de temps entre deux dépôts successifs était fixé à dix minutes. Le coefficient de Hall de cette couche a été trouvé voisin de zéro. Pour des couches minces de Bismuth réalisées en une seule évaporation sous des conditions expérimentales identiques, cette épaisseur $\varepsilon = 8000$ Å correspond à un coefficient de Hall $R_H = -8.\ 10^{-8}$ MKSA (figure 6). Ce résultat, confirmé par plusieurs autres mesures de même type, met en évidence l'importance des premiers instants de la vaporisation dans les couches minces de Bismuth condensées sous vide. Il ne permet cependant pas d'analyser

séparément les deux hypothèses faites, à savoir : influence des molécules gazeuses adsorbées sur le support et variation pendant le temps de vaporisation du nombre de molécules résiduelles entraînées par les vapeurs métalliques.

Il est possible, moyennant certaines approximations, de calculer le libre parcours moyen des molécules gazeuses résiduelles à travers le jet de vapeurs métalliques, ce qui nous permettra d'estimer, théoriquement, l'importance que peut prendre, dans notre cas, l'effet d'entraînement des vapeurs résiduelles.

3°/ Essai de justification théorique de cette hypothèse

Le calcul complet de cet effet d'entraînement des vapeurs résiduelles pour être mené à bien, nécessiterait de nombreuses hypothèses simplificatrices. Nous nous contenterons d'un calcul simple donnant le libre parcours moyen à prévoir pour les molécules d'oxygène dont la vitesse est normale au jet de vapeurs métalliques, le résultat de ce calcul nous permettant de savoir si cet effet doit être pris en considération.

La vitesse de condensation est de l'ordre de 200 Å/s. Connaissant la distance creuset-support et la surface de la source, normale à la direction de dépôt, on obtient aisément la vitesse d'évaporation v_e. D'où l'on peut, à l'aide de la formule de LANGMUIR (89), tirer la température de la source et la vitesse moyenne des atomes (27) de Bismuth. D'autre part, la connaissance de la pression résiduelle donne la valeur de la vitesse moyenne des molécules d'oxygène. Les rayons respectifs d'un atome de Bismuth et d'une molécule d'oxygène étant connus, on aboutit très aisément au libre parcours moyen que l'on trouve (xx. calcul donné à l'annexe III) finalement égal approximativement à $= 0{,}375\, z^2$ z étant la distance séparant la source du point de passage de la molécule d'oxygène à la verticale de la source. On voit donc que, tout le long de la distance creuset-support, les molécules d'oxygène ont un libre parcours moyen très supérieur à la largeur du jet de vapeurs métalliques. Il ne semble donc pas que l'on doive tenir compte de cet effet pour les vitesses de condensation que nous avons utilisées. La proportion k de molécules de gaz figurant dans le dépôt peut alors être évaluée en ne tenant compte que de celles heurtant le support et s'y fixant. Le calcul très simple (29) (90) conduit, si M et M' sont les masses moléculaires du Bismuth et de l'oxygène, d la densité de la couche, T la température absolue du gaz, $\frac{dV}{dt}$ la vitesse de condensation et P la pression

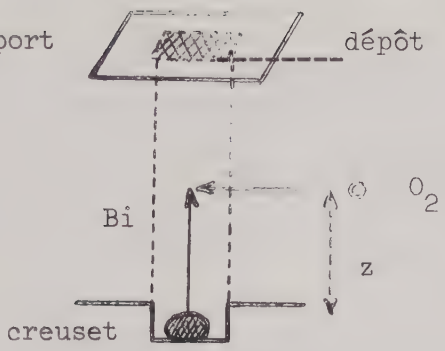


Figure 9

d'oxygène en Torr, à la valeur :

$$K = 582\ 10^{-2}\ \left(\frac{M}{d}\right)\ (M'T)^{-\frac{1}{2}}\ \frac{dV}{dt}$$

Les valeurs de K ainsi calculées sont en fait trop fortes car beaucoup de molécules heurtant le support sont réémises. On admet parfois (90) que 1/10 seulement de ces molécules restent fixées au sein du dépôt.

4°/ Essai de vérification semi-quantitative de l'influence de l'oxygène sur la forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$:

L'influence de la pression résiduelle sur la valeur que prend, à une épaisseur de couche donnée, le coefficient de Hall, a été mise en évidence expérimentalement. Nous supposerons, dans ce paragraphe, que cette influence est uniquement dûe à la variation de la probabilité de piégeage des molécules d'oxygène résiduel et nous essaierons de justifier, dans le cadre de cette hypothèse, les variations quantitatives de R_H en fonction de l'épaisseur des couches.

La valeur constante vers laquelle tend le coefficient de Hall quand l'épaisseur croît, correspond alors à la seule influence des molécules piégées en permanence pendant la condensation, tandis que l'action des molécules adsorbées sur le support est devenue négligeable. A partir de ces valeurs de saturation de R_H, obtenues aux fortes épaisseurs pour différentes pressions résiduelles, il est possible de calculer la concentration en molécules d'oxygène nécessaire, aux faibles

épaisseurs pour rendre compte des valeurs positives obtenues dans ce cas.

Le calcul complet, tenant compte de l'anisotropie de chacun des microcristaux constituant la couche mince et supposant que les directions d'orientation sont réparties au hasard, est complexe. D'autre part, la proportion de molécules d'oxygène piégées en permanence, aux fortes épaisseurs, est très mal connue comme nous venons de le voir au paragraphe précédent. Il apparaît donc que, pour le but à atteindre, un calcul sommaire, considérant un modèle aussi simple que possible est suffisant.

Nous avons choisi le modèle classique à deux bandes dont la conductivité et le coefficient de Hall sont donnés dans la limite des faibles inductions, respectivement par les expressions * :

$$\sigma = ne\mu_n + pe\mu_p \qquad (1)$$

$$R_H = \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2} \qquad (2)$$

Supposons que l'on ait N_A molécules d'oxygène chimisorbées. On peut estimer, par la théorie classique de la chimisorption (85), l'ordre de grandeur du nombre d'atomes n_A piégeant un électron, à l'aide de la statistique de FERMI. Soit, si E_A est le niveau d'énergie correspondant aux impuretés :

$$n_A = \frac{N_A}{1 + \exp \frac{E_A - E_F}{kT}} \qquad (3)$$

Cette expression (3) met en évidence la diminution de la proportion d'atomes d'impuretés piégeant un électron quand leur nombre croît, cette croissance entraînant un abaissement du niveau de FERMI.

* *avec les notations de la 1ère Partie, pages 12 et 14.*

Pour espérer rendre compte des résultats expérimentaux il faut admettre que des électrons sont piégés simultanément dans la bande de conduction et dans la bande de valence. Soient respectivement $\lambda_1 \; n_A$ et $\lambda_2 \; n_A$ les nombres de ces électrons. Si on considère qu'aucun atome d'oxygène ne se comporte en donneur, on a la relation :

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 1 \qquad (4)$$

La neutralité électrique de la couche mince impose la condition :

$$n + \lambda_2 \, n_A + \lambda_1 \, n_A - p = 0$$

avec :

$$n = n_0 - \lambda_1 \, n_A \quad \text{et} \quad p = n_0 + \lambda_2 \, n_A \qquad (5)$$

Ces dernières valeurs (5) portées dans (1) et (2) donnent respectivement:

$$\sigma = e \, \mu_p \, (1 + b) \, n_0 + (\lambda_2 - \lambda_1 \, b) \, n_A \qquad (6)$$

et

$$R_H = \frac{n_0 \, (1-b^2) + n_A \, (\lambda_2 + \lambda_1 \, b^2)}{e \, \left| n_0 \, (1+b) + n_A \, (\lambda_2 - \lambda_1 \, b) \right|^2} \qquad (7)$$

L'augmentation constatée expérimentalement de σ dûe à la chimisorption, met en évidence, dans cette hypothèse,

$$\lambda_2 > \lambda_1 \, b \qquad (8)$$

L'étude de la fonction $R_H = f(n_A)$ conduit, en supposant $b \neq$ constante, à la forme de courbe donnée ci-contre (Figure 10)

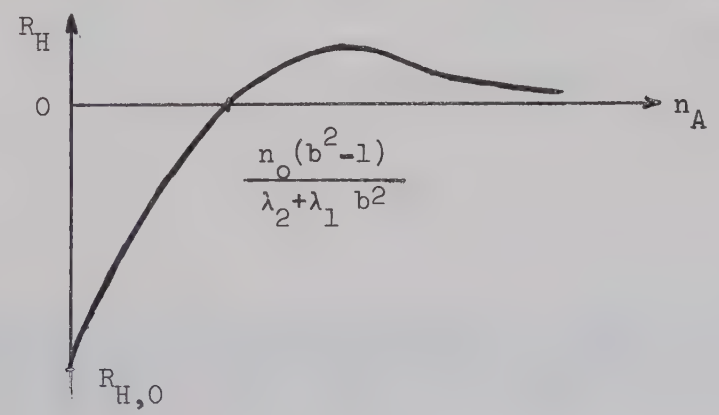


Figure 10

Le passage de R_H aux valeurs positives s'effectue pour

$$n_A = \frac{n_0 \quad (b^2-1)}{\lambda_2 + \lambda_1 \, b^2}$$

Peut-on prévoir, à partir des valeurs que prend R_H aux fortes épaisseurs, une concentration en molécules d'oxygène assez importante , aux faibles épaisseurs, pour justifier cette valeur ? On peut répondre, partiellement, à cette question, en utilisant la valeur donnée précédemment * pour la proportion de molécules d'oxygène heurtant le support pendant la condensation. On peut également prendre , comme valeurs des pressions partielles d'oxygène, celles données par CASWELL (90). On obtient alors le tableau ci-dessous :

Pression totale P_T Torr	Pression partielle Oxygène P Torr	Nombre N_A ** de molécules d'oxygène adsorbées m^{-3}
10^{-5}	6.10^{-7}	$1,05\ 10^{26}$
5.10^{-6}	2.10^{-7}	$3,5\ 10^{25}$
$7,5.10^{-7}$	10^{-8}	$1,75\ 10^{24}$

Ces chiffres ne doivent être considérés qu'en tant qu'ordre de grandeur, la composition en gaz de l'atmosphère résiduelle variant beaucoup selon les conditions.

x page 75.

xx N_A est *en fait le nombre de molécules heurtant le support par seconde, pendant la condensation, et pouvant, de ce fait, être incorporées au dépôt.*

En prenant $n_0 = 2,2\ 10^{24}\ m^{-3}$, valeur donnée par ABELES et MEIBOOM (19) et $R_{H,0} = -60\ 10^{-8}$ MKSA *, la résolution à l'aide de la relation (4), de l'équation (7) pour chaque valeur expérimentale vers laquelle tend R_H aux fortes épaisseurs, conduit aux valeurs de n_A données dans le tableau ci-dessous, où nous avons fait les calculs pour les deux valeurs extrêmes possibles pour λ_1 compte tenu de l'inégalité (8) :

R_H 10^{-8} MKSA	N_A ** $10^{24}\ m^{-3}$	$n_A\ 10^{24}\ m^{-3}$	
		$\lambda_1 = \lambda_{1\,max} = 0,395$	$\lambda_1 = 0$
- 60	0	0	0
- 20	1,75	1,36	1,8
- 16	35	1,47	2
- 14	105	1,53	2,11
- 0		1,96	3,02

La simple considération de ce tableau montre très nettement que dans l'hypothèse faite, des variations très importantes de N_A seraient nécessaires pour entraîner des changements notables de n_A. L'extrapolation de la courbe $N_A = f(n_a)$ quoique très imprécise, démontre cependant qu'un coefficient de Hall nul ne peut être atteint, par ce mécanisme, qu'avec des valeurs de N_A inacceptables car très supérieures à la concentration en atomes de Bismuth. Le fait que la considération des ordres de grandeur suffit pour atteindre le but recherché justifie, a posteriori, le modèle simple utilisé pour ce calcul.

* page 59.

** N_A *est le nombre de molécules d'oxygène adsorbées, donné par les chiffres du tableau précédent, si on admet que toutes les molécules heurtant le support sont piégées au sein du dépôt.*

5°/ Conclusion concernant l'action de l'oxygène

La seule conclusion qui puisse être tirée d'un calcul aussi sommaire que celui fait ci-dessus est la suivante : l'hypothèse faite, de la seule influence des molécules d'oxygène piégées dans la couche, agissant en tant qu'impuretés acceptrices, semble insuffisante pour rendre compte, quantitativement, des résultats obtenus expérimentalement.

B/ Hypothèse faisant intervenir la structure cristalline des couches

1°/ Justification des résultats obtenus à partir de cette hypothèse.

La forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$ peut résulter, nous l'avons dit, d'une variation avec l'épaisseur de l'orientation des microcristaux constituant la couche. La composante du coefficient de Hall quand l'induction magnétique est dirigée suivant l'axe ternaire d'un monocristal de Bismuth, est en effet, positive, alors qu'elle est négative quand elle est disposée perpendiculairement à cet axe. TURNBULL et WAREKOIS (77) ont montré que les couches de Bismuth d'épaisseur inférieure à 4 µ sont orientées avec leur axe ternaire perpendiculaire au plan du support, donc parallèle , dans la mesure de l'effet Hall, à l'induction magnétique. Pour des épaisseurs supérieures à 5 µ la structure des couches suivantes devient plus désordonnée. On peut admettre que ces résultats, correspondant à des conditions expérimentales différentes, restent valables dans notre cas, le changement de structure ne se produisant pas, cependant, obligatoirement, dans le même domaine d'épaisseur.

Une justification de la forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$ à partir de cette hypothèse, s'obtient en supposant que, lorsqu'on fait croître l'épaisseur depuis zéro, la probabilité de trouver des microcristaux orientés avec leur axe ternaire non perpendiculaire au plan du support augmente constamment jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de quelques microns.

Les résultats relatifs aux couches obtenues par évaporation fractionnée *, qui concernent des coefficients de Hall beaucoup moins

* *voir au paragraphe III.A.2.*

négatifs que ceux donnés par des couches réalisées en une seule évaporation, peuvent aisément se justifier à partir de cette même hypothèse ; en effet, le temps séparant deux condensations successives peut être mis à profit par la couche déjà condensée, pour améliorer sa cristallisation avec l'orientation préférentielle habituelle.

La composante de la résistivité dans le plan perpendiculaire à l'axe ternaire est inférieure à la composante suivant cet axe. La résistivité devrait donc décroître quand l'épaisseur diminue. Cependant, les premières couches sont toujours riches en impuretés et la résistivité expérimentale reste approximativement constante ce qui peut être considéré comme satisfaisant, dans l'hypothèse faite.

Les composantes de la magnétorésistance sont, de la même façon *, en :

$$\frac{A - m}{(Tesla)^2} \quad , \quad \Delta\rho_{\parallel} = 0{,}53.10^{-6} \quad \text{et} \quad \Delta\rho_{\perp} = 2{,}2.10^{-6}$$

La décroissance constatée expérimentalement de la magnétorésistance des couches quand l'épaisseur diminue s'explique donc qualitativement, très bien. Cependant, cette décroissance est beaucoup plus importante, quantitativement, que le rapport de $\Delta\rho_{\perp}$ à $\Delta\rho_{\parallel}$ ne le laisserait prévoir.

De plus, les valeurs trouvées pour la magnétorésistance des couches minces de Bismuth sont inférieures à celles qu'on peut déduire des valeurs de $\Delta\rho_{\perp}$ et $\Delta\rho_{\parallel}$.

2°/ Conclusion concernant la variation de structure avec l'épaisseur.

Cette dernière constatation montre que, si l'hypothèse de la variation d'orientation des microcristaux avec l'épaisseur semble valable, elle n'intervient sans doute pas seule. L'autre hypothèse faite, à savoir l'influence des molécules d'oxygène agissant en impuretés, peut très bien rendre compte des valeurs anormalement faibles trouvées pour la magnétorésistance. En effet, le coefficient de magnéto-

* *voir au paragraphe I.B.1.*

résistance, $\frac{\Delta\rho}{\rho_o}$ est donné * par l'expression ** :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_o} = \frac{\frac{p}{\mu_n \mu_p}(\mu_n + \mu_p)^2 B^2}{\left(\frac{n}{\mu_p} + \frac{p}{\mu_n}\right)^2 + (p-n)^2 B^2}$$

On constate que le coefficient dépend du nombre de porteurs de chaque type. Une valeur anormalement faible peut résulter d'une augmentation du nombre p de trous ou d'une diminution du nombre n d'électrons, ou encore des deux simultanément. Il semble bien que ce soit le cas dans les couches minces de Bismuth, les impuretés acceptrices étant les molécules d'oxygène.

Cette idée est encore renforcée par les valeurs très positives, trouvées par COLOMBANI et HUET (66), pour le coefficient de Hall des couches qu'ils ont expérimentées enfermées entre deux couches d'oxyde de Bismuth. Ces valeurs

$$(R_{Hmax.} \approx + 25.10^{-8} \text{ M K S A})$$

sont en effet très supérieures à la composante $R_{H\perp}$ du coefficient de Hall d'un monocristal de Bismuth ($R_{H\perp} = +6.10^{-8}$ MKSA) dont l'axe ternaire est dirigé parallèlement à l'induction magnétique. Elles ne sont donc pas explicables à partir de la seule hypothèse d'une orientation préférentielle des microcristaux.

C/ Justification expérimentale des hypothèses énoncées :

Il semble donc que les deux hypothèses faites interviennent simultanément. Il est souhaitable de pouvoir les vérifier expéri-

* ère Partie page 16 , équation (7)

** Cette expression est valable dans le cas de surfaces d'énergie sphériques. Dans le cas où les surfaces d'énergie constante sont des ellipsoïdes, une expression où n et p interviennent de façon analogue a été obtenue par JONES (20)

mentalement, en modifiant un paramètre qui n'agisse que sur l'une d'elles. En ce qui concerne l'influence des molécules d'oxygène, on peut modifier la composition en gaz de l'atmosphère résiduelle au moment de la condensation, soit, par exemple, en augmentant la proportion d'oxygène qu'elle contient. Quant à l'influence de la structure de la couche, elle dépend beaucoup de la vitesse de condensation (27) et de la nature du support; il sera, ainsi, possible, en modifiant relativement peu le nombre de molécules d'oxygène piégées, de changer dans de grandes proportions l'aspect cristallin de la couche.

1°/ Conditions expérimentales

Le vide limite atteint dans l'enceinte est défini par un équilibre intervenant entre, d'une part le débit du groupe de pompage avec les éventuelles remontées de vapeur d'huile, à la pression considérée, et, d'autre part, les débits du dégazage des divers matériaux contenus dans l'enceinte et des inévitables rentrées d'air, intervenant surtout aux joints. La composition en gaz de l'atmosphère résiduelle dépend de l'importance relative de ces différents paramètres. Dans notre cas, le dispositif interne, destiné à la mesure de l'effet Hall sous vide, est volumineux. Le dégazage des matériaux a, de ce fait, une importance accrue. Pour enrichir l'atmosphère résiduelle en oxygène nous avons, dans cette optique, procédé de la façon suivante :

- le vide limite, avec piège à azote liquide, étant atteint, nous introduisons de l'oxygène dans l'enceinte jusqu'à la pression atmosphérique; simultanément, le pompage est interrompu. Après avoir maintenu cet état pendant quelques heures, le pompage est repris et, la pression résiduelle choisie étant atteinte, la condensation est effectuée normalement. L'atmosphère résiduelle, à l'instant de la vaporisation, est alors considérablement enrichie en oxygène; de même, les molécules gazeuses adsorbées sur le support, sont principalement des molécules d'oxygène.

2°/ Résultats obtenus :

Nous avons pu enregistrer les résultats suivants, mesurés sous vide, et concernant des couches condensées sur du mica, ayant subi l'effluvage ionique habituel, en atmosphère résiduelle soit normale, soit enrichie en oxygène.

- Si la pression résiduelle est de 3.10^{-6} Torr, l'atmosphère résiduelle étant enrichie en oxygène, quelles que soient la vitesse

de condensation (de 200 Å / s à 2000 Å /s) et l'épaisseur des couches, le coefficient de Hall est positif et la magnétorésistance est très faible, environ 0,5 %.

- La pression résiduelle étant maintenue à 3.10^{-6} Torr, en atmosphère normale, et la vitesse de condensation abaissée à 200 Å /s, les couches de Bismuth condensées sur mica ont un coefficient de Hall voisin de zéro (très faiblement positif en général) et la magnétorésistance est faible (de l'ordre de 1 %) quelle que soit l'épaisseur des couches.

- Enfin, si la vitesse de condensation est très élevés (2000 Å / s) et la pression résiduelle, en atmosphère normale, de $3\ 10^{-6}$ Torr le coefficient de Hall, aux fortes épaisseurs, est très négatif (-40 à -50 10^{-8} MKSA) et la magnétorésistance est importante (de l'ordre de 15 %).

Nous avons, de plus, observé l'évolution en fonction du temps, d'une même couche mise en présence d'oxygène à la pression atmosphérique. La résistivité augmente très légèrement tandis que le coefficient de Hall subit une faible croissance algébrique.

3°/ Discussion des résultats obtenus

Il ressort nettement de ces résultats, les conclusions suivantes :

1- A vitesse de condensation et pression résiduelle égales, le coefficient de Hall de couches condensées sur mica est nettement plus élevé algébriquement, que celui des couches condensées sur verre. Corrélativement, la magnétorésistance est plus faible. Ceci montre que, dans le cas du dépôt sur mica, l'orientation de la structure cristalline des couches avec l'axe de symétrie ternaire perpendiculaire au plan du support, est favorisée. C'est une confirmation, par l'étude des propriétés galvanomagnétiques, des observations faites par les différents auteurs cités (71) à (77).

2- L'influence de l'enrichissement de l'atmosphère résiduelle en oxygène est indiscutable. L'hypothèse, que nous avons faite, de l'action des molécules d'oxygène, dissociées en atomes accepteurs, est donc justifiée.

3- L'évolution, à l'air, des propriétés des couches lors du vieillissement, ne semble pas devoir être interprêtée à partir, seulement,

de la chimisorption. La décroissance de la résistivité est donc principalement le résultat d'une recristallisation.

On peut, maintenant, estimer que les hypothèses faites rendent compte de façon satisfaisante des résultats expérimentaux obtenus.

IV - CONFRONTATION DE CES HYPOTHESES AVEC CELLES, FORMULEES AVANT CE MEMOIRE, SUSCEPTIBLES DE RENDRE COMPTE DES RESULTATS OBTENUS.

Nous n'avons considéré, jusqu'à présent, que deux hypothèses susceptibles de rendre compte des phénomènes observés. Pourtant d'autres auteurs ont essayé de justifier leurs résultats expérimentaux, concernant les couches minces de Bismuth, à partir d'hypothèses différentes. Nous pouvons, maintenant, étant donné les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, passer en revue l'ensemble des hypothèses qui ont été formulées pour expliquer le comportement des propriétés galvanomagnétiques des couches minces de Bismuth.

A/ Théorie de SONDHEIMER généralisée aux semi-conducteurs.

LE BAS et GUERINOT (21) ont appliqué, au cas des couches minces de Bismuth, la théorie de limitation du libre parcours moyen des porteurs par les surfaces d'une couche mince. Ils ont considéré un modèle très simplifié, à deux bandes, possédant des surfaces d'énergie sphériques, avec des temps de relaxation isotropes et indépendants l'un de l'autre. En construisant la courbe théorique $R_H = f(\varepsilon)$ correspondante calculée à partir de plusieurs points de la courbe expérimentale, ils sont parvenus à une bonne concordance entre points théoriques et expérimentaux. L'ordre de grandeur, obtenu, pour les libres parcours moyens des électrons et des trous coïncide bien avec les valeurs connues (de l'ordre du micron). Par contre, la valeur trouvée pour le coefficient de Hall du Bismuth massif polycristallin diffère notablement de la valeur classique ($-23,5\ 10^{-8}$ MKSA contre $-60\ 10^{-8}$ MKSA).

L'étude, à la température de l'hélium liquide, de monocristaux de Bismuth, a conduit FRIEDMANN et KOENIG (23) à conclure que, dans ce cas, la proportion d'électrons, frappant la surface, réfléchis

suivant une direction indépendante de la direction incidente (réflexion diffuse) est nulle.

Si on admet que cette conclusion est également valable pour les couches minces de Bismuth, il n'est pas possible de calculer un effet de limitation du libre parcours moyen à partir d'un modèle comportant des surfaces d'énergie sphériques puisque, justement, dans ce cas, cet effet reste identiquement nul quelle que soit l'épaisseur (15).

Les expériences de IVANOV et PAPOV (62), portant sur la limitation du libre parcours moyen des porteurs par les dimensions des grains d'une poudre microcristalline de Bismuth, ont montré que, tandis que la résistivité croît conformément aux prévisions théoriques, pratiquement aucun effet n'apparaît dans le comportement du coefficient de Hall. Il n'en est pas de même, cependant, si ces expériences sont faites sur un alliage Bismuth-Antimoine; dans ce cas, en effet, le coefficient de Hall croît algébriquement quand les dimensions des grains sont réduites.

Les couches minces de Bismuth, si on admet que des électrons sont piégés par des impuretés acceptrices, peuvent mettre en évidence un effet analogue.

On peut conclure, quant à l'application de la théorie de limitation du libre parcours moyen des porteurs par les surfaces des couches minces de Bismuth, qu'elle doit être faite avec prudence. Nous ne l'utiliserons, quant à nous, que pour parfaire le modèle obtenu à partir des hypothèses que nous avons pu vérifier expérimentalement.

B/ Structure polycristalline, joints intergrains.

DRUMHELLER (63), étudiant la résistivité et le bruit en très basses fréquences, de couches minces de Bismuth, condensées sous 10^{-5} Torr sur un support en nitrate de cellulose, a interpreté ses résultats en faisant intervenir le caractère polycristallin de ces couches. Il trouve, en effet, une résistivité anormalement élevée par rapport à celle calculée à partir de la résistivité du Bismuth massif, en tenant compte de l'effet de limitation du libre parcours moyen des porteurs (avec réflexion diffuse). A l'aide d'un modèle théorique utilisant l'effet tunnel pour le passage des électrons aux barrières de potentiel entre les grains cristallins, il parvient à rendre compte des résultats expérimentaux qu'il a obtenus.

L'existence de barrières de potentiel aux joints intergrains a une influence importante, surtout en ce qui concerne la résistivité. Une variation du coefficient de Hall peut cependant en résulter par la présence d'impuretés acceptrices * chimisorbées aux limites de grains. La charge qui en résulte, localisée aux surfaces de ces grains, modifie la position du niveau de FERMI à leur voisinage. Si les grains sont de dimensions suffisamment faibles, l'abaissement du niveau de FERMI s'étend à tout le volume du grain (85).

On voit que cette hypothèse conduit, dans l'analyse de la forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$, à étudier comment interviennent, en fait, les molécules d'oxygène piégées dans le dépôt.

C/ Variation de l'orientation des microcristaux constituant la couche mince.

La bibliographie traitant de la structure cristalline des couches minces de Bismuth est abondante (71) à (77). L'orientation des microcristaux, avec leur axe de symétrie ternaire perpendiculaire au plan du support, est un fait bien établi. La variation, pour des couches épaisses, de cette orientation a été mise nettement en évidence (77). Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus et plus généralement les résultats antérieurs concernant les propriétés galvanomagnétiques des couches minces de Bismuth montrent un comportement en accord avec ce phénomène. Pourtant, nous avons montré que, quantitativement , cette hypothèse n'était pas suffisante.

D/ Influence des vapeurs résiduelles.

Cette influence a été mise en évidence expérimentalement. Ce sont probablement les molécules d'oxygène piégées, qui se dissociant en atomes, constituent des impuretés acceptrices. L'action de l'oxygène sur les couches minces de Bismuth a été, en effet, fréquemment mise en évidence par l'étude des propriétés photo-électriques en particulier.

* *Les défauts de surface peuvent jouer un rôle identique.*

La concentration en molécules gazeuses piégées, du fait de celles adsorbées sur le support avant la condensation, varie suivant l'épaisseur des couches. Cet effet ne peut justifier à lui seul, la forme des courbes $R_H = f(\varepsilon)$ obtenues.

Le rôle joué par les vapeurs résiduelles est peut-être beaucoup plus important que le simple effet dû aux molécules d'oxygène se comportant en impuretés acceptrices. Il a été, en effet, observé que la présence de gaz dans un dépôt, condensé sous vide, peut avoir une grande influence sur la structure du dépôt (91 à 94). Il apparaît possible que, dans le cas des couches minces de Bismuth, l'orientation préférentielle des grains cristallins soit dûe à une influence de ce genre. En effet, le Bismuth cristallise dans une structure rhomboedrique où les atomes sont répartis en couches perpendiculaires à l'axe de symétrie ternaire (Figure 11) (95). Les atomes d'une même couche sont solidement liés par des liaisons pratiquement covalentes, tandis que les liaisons entre couches ont un caractère semi-métallique. Les électrons participant aux liaisons entre les couches sont donc plus faciles à piéger que ceux participant aux liaisons de covalence. Nous voudrions suggérer que, dans le processus de chimisorption, les molécules d'oxygène capturent de préférence les électrons situés entre les couches et, de ce fait, peuvent avoir une influence quant à l'orientation de la croissance cristalline du dépôt, si cette capture intervient pendant la croissance.

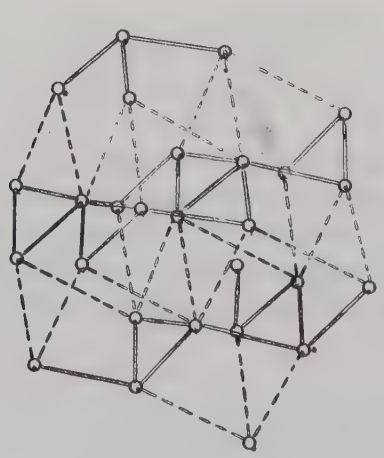


Figure 11

Cette hypothèse permettrait de rendre compte d'une façon parfaite des résultats expérimentaux, lors de notre dernière série de mesures (pages 82 à 84).

V - CONCLUSION - MODELE THEORIQUE PROPOSE POUR LES COUCHES MINCES DE BISMUTH CONDENSEES SOUS VIDE.

Nous avons finalement obtenu une confirmation, par l'étude des propriétés galvanomagnétiques, de l'orientation préférentielle que prennent les microcristaux constituant une couche mince de Bismuth aux faibles épaisseurs, cette orientation préférentielle disparaissant progressivement, pour les fortes épaisseurs, à mesure que l'on s'éloigne du support.

Afin de rendre compte, quantitativement, des résultats expérimentaux, il est nécessaire d'adjoindre à cet effet de structure cristalline, l'influence des molécules d'oxygène figurant au sein du dépôt, agissant en impuretés acceptrices.

L'effet de limitation du libre parcours moyen des porteurs est responsable d'un accroissement de la résistivité mais n'a d'influence, sur la valeur du coefficient de Hall, que du fait de la présence d'impuretés acceptrices.

L'étude des propriétés des couches minces de Bismuth peut alors se faire, à partir des propriétés connues des monocristaux, à l'aide du modèle suivant :

- Les couches sont constituées de grains microcristallins dont certains, en nombre variable suivant l'épaisseur des couches, sont orientés avec leur axe ternaire perpendiculaire au plan du support.

- Ces grains subissent l'influence des molécules d'oxygène contenues interstitiellement dans le réseau cristallin de chaque grain et de celles chimisorbées sur leurs surfaces.

- En ce qui concerne la résistivité, l'effet de limitation du libre parcours moyen des porteurs par les dimensions des grains intervient de même que le franchissement des barrières de potentiel aux joints intergrains. Il n'en résulte, sur le coefficient de Hall, qu'un effet limité.

CHAPITRE III

TELLURE

I - INTRODUCTION.

Les résultats expérimentaux précédents, obtenus dans le cas des couches minces de Bismuth condensées sous vide, ont mis en évidence l'influence très nette, sur les propriétés galvanomagnétiques de ces couches, des conditions de leur préparation. Nous avons pu montrer, en particulier, que les molécules d'oxygène piégées au sein du dépôt, se comportent en impuretés acceptrices. Il ne nous a cependant pas été possible de rendre compte de ce phénomène d'une façon quantitative précise, c'est pourquoi il nous a paru souhaitable d'obtenir une confirmation expérimentale de ces résultats sur un autre corps. Notre choix s'est porté sur le Tellure car, alors que le coefficient de Hall mesuré à température ordinaire sur des monocristaux est négatif, les publications relatives aux couches minces de ce semiconducteur donnent toujours, pour ce même coefficient, des valeurs positives. Nous espérions également, étant donné la structure de bandes connue du Tellure, pouvoir justifier quantitativement les résultats obtenus, mais nous verrons que, si la justification expérimentale est très satisfaisante, des difficultés, autres que celles rencontrées dans le cas du Bismuth, nous ont interdit une vérification théorique quantitative.

II - STRUCTURE DE BANDES.

La structure de bandes du Tellure a été étudiée, du point de vue théorique, par différents auteurs (98) à (99) . Les propriétés de transport peuvent généralement être analysées à l'aide du modèle ci-après où la hauteur de la bande interdite est de 0,34 eV et l'énergie d'activation des impuretés acceptrices 0,04 eV(100). Le Tellure est

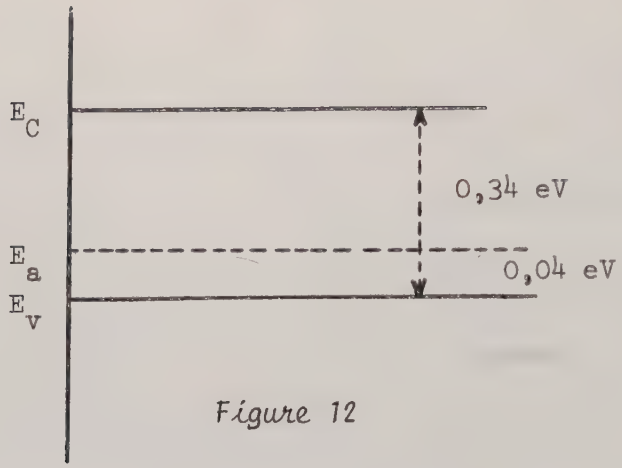


Figure 12

donc un semiconducteur de type P; cependant à température ordinaire la mobilité des électrons étant supérieure à celle des trous, le coefficient de Hall est négatif pour des cristaux suffisamment purs (101). La magnétorésistance est négligeable à cette même température (100).

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A/ Technique expérimentale

La technique expérimentale, du fait des caractéristiques propres au Tellure, a dû subir quelques modifications.

Par exemple, avec une forte puissance de chauffage, le Tellure (99,99 %) en poudre, utilisé, se sublime et des grains de Tellure sont projetés sur le support et incorporés au dépôt. Des couches bien cristallisées peuvent être obtenues par sublimation lente sous vide (102). Nous avons donc dû réduire la vitesse de condensation, ramenée à 40 Å/s, et donner au creuset en tantale, la forme ci-contre. Deplus, les électrodes ont dû être réalisés en Or car la plupart des métaux forment avec le Tellure des contacts redresseurs (103) et en particulier l'Argent, que nous utilisons habituellement, est attaqué par le Tellure (103) et il en résulte des barrières de potentiel aux contacts.

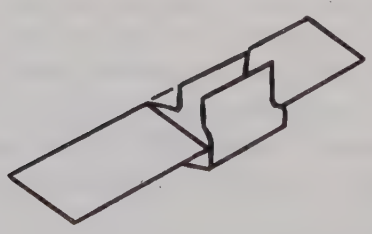


Figure 13

Enfin, la détermination de l'épaisseur a été faite simultanément par pesée d'une lamelle témoin et par variation de fréquence d'un quartz piézo-électrique.

Ces deux dispositifs nous ont donné, en ce cas, des indications se recoupant très bien et une précision meilleure que 10 Å .

B/ Résultats obtenus

1 °/ Mesure sous vide et mesure à l'air

La mesure de la conductivité et du coefficient de Hall, sur des couches minces de Tellure exposées à l'air, donne les mêmes valeurs que celles obtenues lors de la mesure sous le vide du dépôt. De même, on ne peut noter aucune évolution de ces coefficients, lors d'une exposition prolongée à l'air.

Ces conclusions, tirées de l'étude d'une dizaine de couches d'épaisseurs variables, nous ont autorisé à faire les mesures suivantes à l'extérieur de l'enceinte à vide. Cette dernière solution, permettant une manipulation plus aisée, a surtout permis, pour déterminer l'épaisseur, l'utilisation, dans de bonnes conditions, de la pesée piézoélectrique. Dans le dispositif de mesure sous vide que nous avons utilisé, en effet, il n'est pas possible pour des raisons d'encombrement, de placer le quartz à proximité du support principal et le fonctionnement en est alors défectueux *

2°/ Influence de la pression résiduelle

Pour une distance creuset-support égale à 15 cm, deux séries de mesures, faites avec une pression résiduelle respectivement de $4\ 10^{-6}$ Torr et 10^{-5} Torr. ont permis de tracer les courbes I et II concernant sur la figure 14, les variations du coefficient de Hall, et sur la figure 15 celles de la résistivité, en fonction de l'épaisseur. Les courbes II sont très comparables à celles déjà obtenues par d'autres chercheurs (104) (105).

On constate, comme dans le cas du Bismuth, un accroissement algébrique très net du coefficient de Hall lorsque la pression résiduelle augmente. Par contre, dans le cas du Tellure, cette même augmentation de pression provoque un accroissement marqué de la résistivité.

* *Voir 2ème Partie paragraphe*

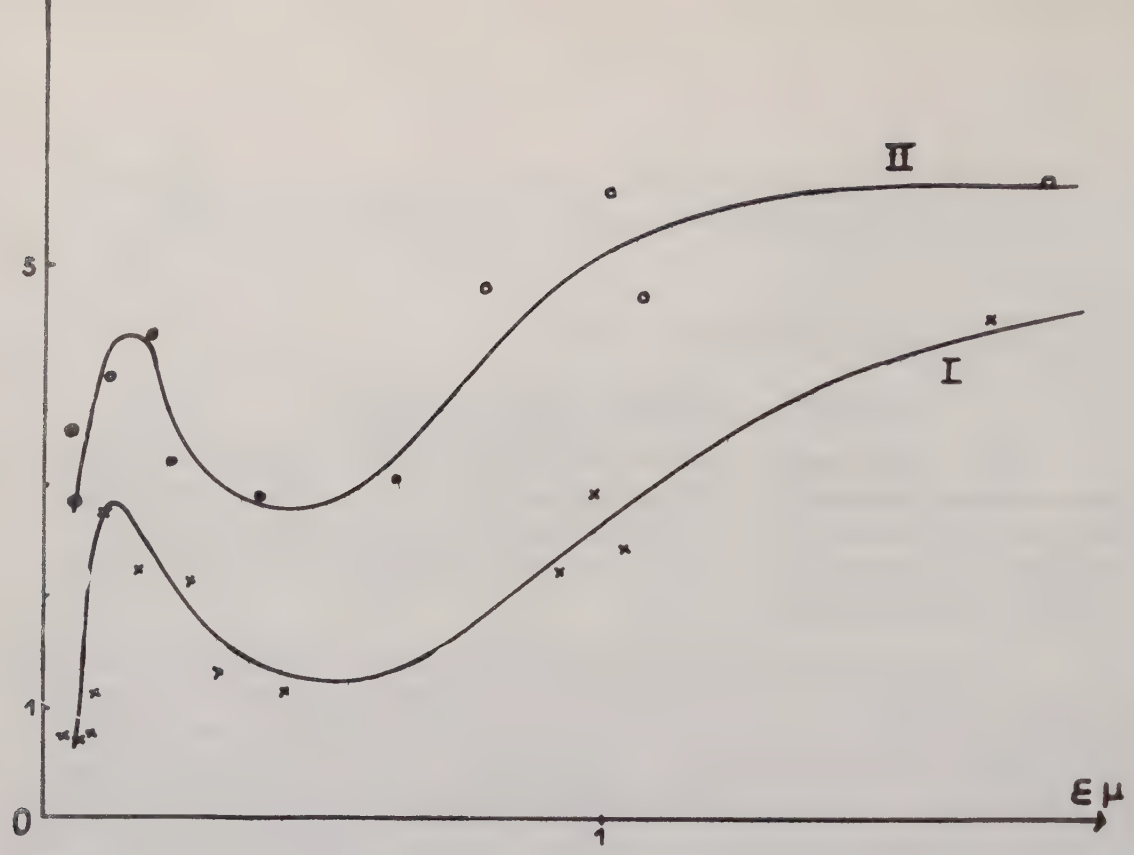


FIG.14

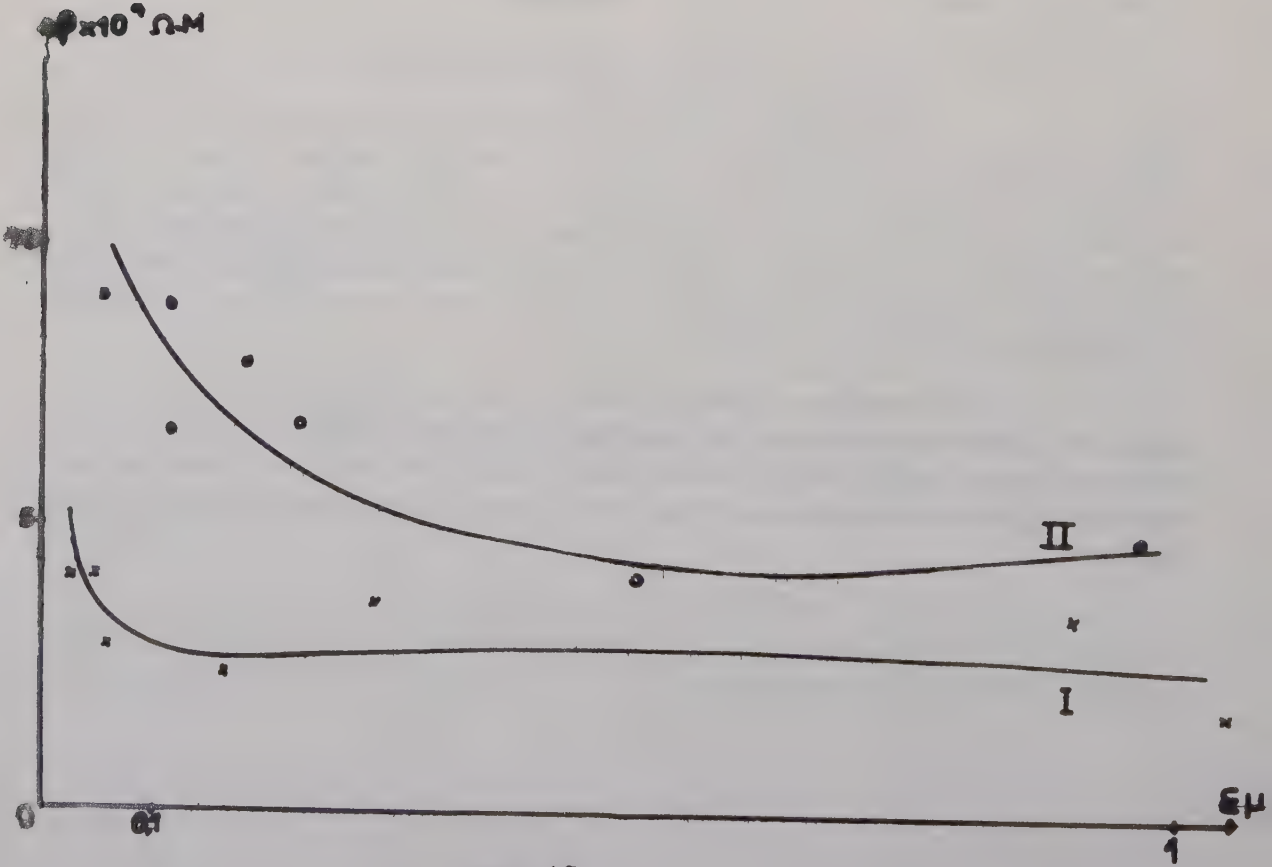


FIG.15

3°/ Influence de la distance creuset-support

La pression $p = 10^{-5}$ Torr, à laquelle correspond la courbe II étant maintenue, nous avons doublé la distance creuset-support. D = 2 d = 30 cm. Les courbes III $R_h = f(\varepsilon)$ et $\rho = f(\varepsilon)$ correspondantes sont représentées figures 16 et 17 avec les courbes II.

IV - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS

Les courbes I et II, correspondant respectivement à une pression de $4\ 10^{-6}$ Torr et 10^{-5} Torr montrent que, lorsque la pression résiduelle, lors de la vaporisation, augmente le coefficient de Hall et la résistivité des couches minces de Tellure, subissent un accroissement marqué. Il en est de même lorsque la distance creuset-support est augmentée (courbes II et III). Ces résultats, en ce qui concerne le coefficient de Hall, sont analogues à ceux obtenus à propos des couches minces de Bismuth et apportent donc, dans ce cas, une confirmation expérimentale de l'hypothèse de l'influence des vapeurs résiduelles. Cette influence est également mise en évidence par les résultats concernant la résistivité, mais tandis que, dans le cas du Bismuth, la conductivité varie peu avec les conditions de la vaporisation, dans le cas du Tellure elle varie beaucoup.

Le coefficient de Hall, en ce qui concerne le Tellure pur * est négatif à température ordinaire tandis qu'il est positif dans les couches minces que nous avons obtenues aussi bien que dans celles obtenues par d'autres auteurs (104) (105). L'accroissement de la résistivité, corrélatif d'un accroissement algébrique du coefficient de Hall quand la pression résiduelle est augmentée semblerait indiquer que des électrons sont piégés dans la bande de conduction. On pourrait ainsi expliquer le passage d'une courbe à une autre quand les conditions de la vaporisation sont modifiées. Cependant, pour une même courbe

* *Le Tellure que nous avons utilisé a peut-être, du fait d'une pureté insuffisante, un coefficient de Hall positif à température ordinaire.*

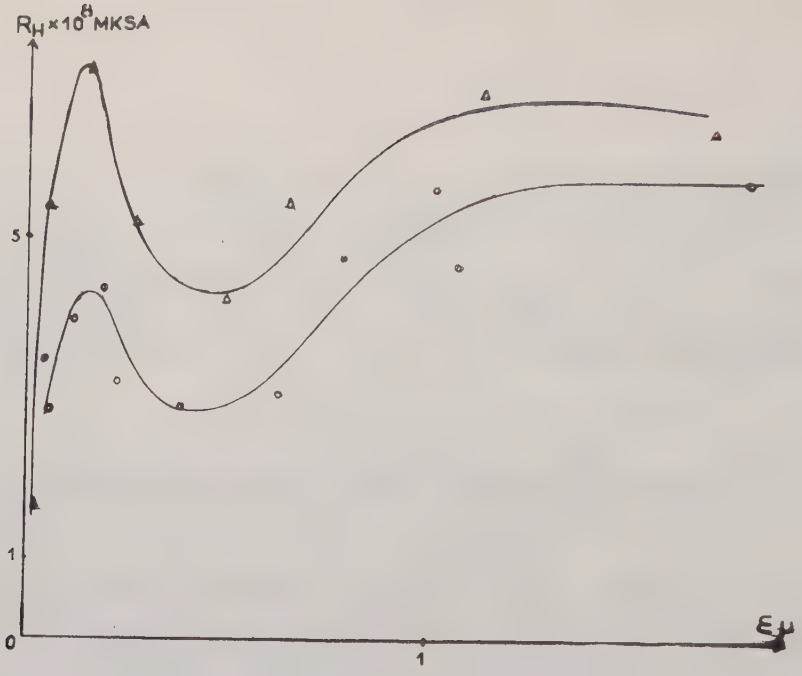

$R_H \times 10^{8}$ MKSA
5
1
0
1
ε_μ

FIG. 16

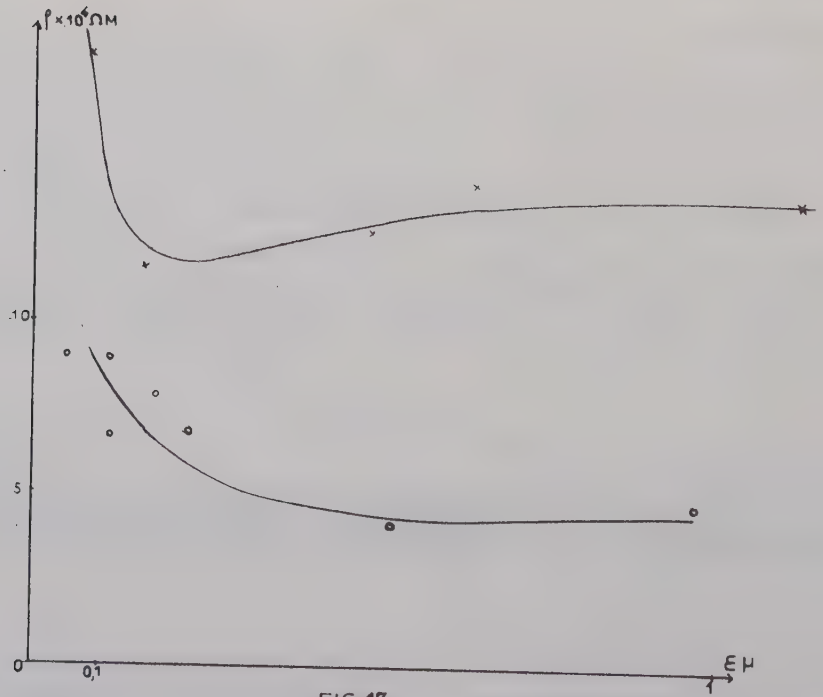

$\rho \times 10^{6}\,\Omega M$
10
5
0
0,1
1
ε_μ

FIG 17

$R_H = f(\varepsilon)$, le coefficient de Hall, décroît d'abord, lorsque l'épaisseur diminue, puis présente une nette remontée avant de devenir définitivement très faible. Cette forme de courbe ne peut s'expliquer uniquement en supposant une augmentation de la probabilité de piégeage des molécules de gaz résiduels lorsque l'épaisseur diminue. En effet, comme nous l'avons vu, ce même phénomène provoque, lorsqu'on augmente la pression résiduelle ou la distance creuset-support, un accroissement du coefficient de Hall du même ordre, quelle que soit l'épaisseur.

L'intervention de la théorie de la limitation du libre parcours moyen des porteurs pourrait donner une explication assez satisfaisante de la remontée du coefficient de Hall aux faibles épaisseurs. Son introduction semblerait cependant un peu artificielle. Il est également possible que les résultats concernant les couches minces de Tellure puissent être interprêtées, comme dans le cas du Bismuth, à partir de la structure des couches. Nous n'avons trouvé à ce sujet aucun résultat bibliographique.

V - CONCLUSION.

L'influence des vapeurs résiduelles a donc pu être mise en évidence expérimentalement et nous avons pu, ainsi, confirmer les résultats obtenus sur les couches minces de Bismuth. Nous n'avons cependant pas réussi à expliquer convenablement la forme des courbes donnant le coefficient de Hall en fonction de l'épaisseur, cette seule hypothèse s'avérant insuffisante.

QUATRIEME PARTIE

ESSAI DE VERIFICATION EXPERIMENTALE DE LA THEORIE DE SONDHEIMER DANS LE CAS DES COUCHES MINCES D'ARGENT

POSSIBILITE D'UNE LIMITATION INTERNE DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - RESULTATS ANTERIEURS.

Les théories (1) à (6) concernant la limitation du libre parcours moyen des porteurs de charge par une dimension de l'échantillon étudié sont maintenant bien connues. Les vérifications expérimentales ont été suffisamment nombreuses pour que leur validité ne soit plus mise en doute. Citons en particulier, en ce qui concerne la conductivité, les travaux de ANDREW (8) sur des fils fins et des couches d'étain et de mercure, de Mac DONALD (5) sur des fils de sodium, de REYNOLDS et STILWELL (9) sur des couches minces de cuivre et d'argent * et encore de OLSEN (22) sur l'indium. On peut, inversement, déduire de la mesure de la conductivité d'une couche mince d'un métal déterminé, la valeur du libre parcours moyen des électrons dans ce métal (BUI DINH VUONG (106), MAYER et COLL (107).

SONDHEIMER (6) ainsi que CHAMBERS (4), SARGINSON et Mac DONALD (5) ont montré, théoriquement, que la résistance d'une couche mince, ou d'un fil très fin, doit être une fonction oscillante de la valeur d'une induction magnétique perpendiculaire à la couche ou au fil. L'étude faite par CHAMBERS à partir de la théorie cinétique dans le cas des fils fins a été généralisée par KŒNIGSBERG (108) au cas des couches minces. Mac DONALD (109) a pu vérifier lui-même ce phénomène sur des fils de sodium. D'autres expériences (4) (5) faites dans ce sens, n'ont pu montrer qu'un accord qualitatif avec les prévisions théoriques.

* *Vérification obtenue à température ordinaire contrairement aux autres.*

L'étude théorique de l'effet Hall dans le cas des couches minces ou des fils fins a été faite par SONDHEIMER (6) à partir de l'équation de BOLTZMANN. La variation théorique prévue : augmentation du coefficient de Hall quand l'épaisseur devient inférieure au libre parcours moyen des électrons, a pu être observée principalement par CIRKLER (10) dans le cas de couches minces de potassium et par FORSVOLL et HOLWECH (110) en ce qui concerne des couches minces d'aluminium.

Mac DONALD (111), enfin, signale que des effets analogues peuvent résulter d'une limitation interne du libre parcours moyen des électrons par des dislocations ou des impuretés réparties en couches. Il explique ainsi certaines anomalies, observées expérimentalement, de comportement de la résistance de métaux dans des échantillons de grandes dimensions *.

II - INTERET DE CETTE ETUDE.

On peut donc constater que, au total, de nombreux auteurs se sont attachés à l'étude soit théorique, soit expérimentale, de ce sujet. Dans des conditions idéales d'expérimentation (échantillon parfaitement pur et monocristallin, limité par des surfaces planes) on peut, en effet, espérer obtenir des indications sur la surface de FERMI du métal ou du semiconducteur étudié. Les électrons participant à la conductibilité dans une couche très mince sont ceux dont le mouvement est parallèle aux surfaces de la couche. Dans l'espace des phases, leur vecteur d'onde sera donc pratiquement parallèle à cette direction et les seuls électrons à considérer seront localisés à l'intersection de la surface de FERMI et des plans représentant les surfaces de l'échantillon dans l'espace réciproque. S'il est possible, expérimentalement, de faire varier l'orientation du monocristal par rapport au plan du support, on peut ainsi étudier, à part, les contributions des différents groupes d'électrons participant, dans chaque cas, à la conductibilité. Ce procédé d'exploration de la surface de FERMI, identique à celui utilisé en

* Magnétorésistance parfois négative de l'Or et des métaux ferromagnétiques.

très haute fréquence (112) (effet de peau), n'a jusqu'à présent, à notre connaissance, reçu aucune application expérimentale. Il est en effet déjà difficile d'obtenir une couche mince, condensée sous vide, monocristalline, et il est encore bien plus difficile d'obtenir un grand nombre de directions de cristallisation pour ce monocristal. Une évolution technique est, dans ce sens, indispensable.

PASHLEY (118) a montré qu'on peut obtenir des couches minces d'argent, sur un support en mica, pratiquement monocristallines, moyennant certaines conditions concernant la température du support et la vitesse de condensation. Nous espérions mettre en évidence une influence de la forme de la surface de FERMI (119), dans la direction correspondante, sur les propriétés galvanomagnétiques de ces couches. Nous verrons que nous n'avons pas réussi en ce sens, le vide limite ($2. 10^{-6}$ Torr) que nous permettait, dans cette étude, le groupe de pompage, nous obligeant à utiliser des vitesses de condensations très élevées pour obtenir des couches suffisamment pures *, et les conditions épitaxiales n'étaient, alors, pas respectées.

Enfin, d'un point de vue plutôt expérimental, la comparaison des résultats obtenus sur les couches minces étudiées et des prévisions théoriques, donnera des indications sur la structure réelle de ces couches. On précisera ainsi les améliorations techniques indispensables avant de pouvoir utiliser les couches minces d'un matériau donné dans le but d'étudier ce matériau dans des conditions bien déterminées. Enfin, les couches très riches en impuretés pourront mettre en évidence des phénomènes liés à la présence de ces nombreuses impuretés et permettre ainsi une meilleure compréhension de certains résultats expérimentaux importants.

---

* *Voir étude sur Bismuth, page 75*

CHAPITRE II

ANALYSE DES RESULTATS THEORIQUES ET DES POSSIBILITES DE VERIFICATION EXPERIMENTALE

I - RESULTATS THEORIQUES.

Notre étude se limitera au cas des couches minces d'Argent; la théorie à appliquer est donc celle donnée par SONDHEIMER et dont le résumé figure à l'annexe I. De plus, les travaux de REYNOLDS et STILWELL (9) ont montré que, dans le cas del'Argent, la réflexion des électrons par les surfaces de la couche est diffuse (p = o).

La théorie, dans le cas d'une couche mince soumise à une induction magnétique normale au plan du support, prévoit lorsque p = o :

- Un accroissement de la résistivité quand le rapport de l'épaisseur de la couche au libre parcours moyen des électrons $K = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ diminue.

Si l'on porte en ordonnées la quantité $\log (\frac{\rho}{\rho_o} - 1)$ et en abscisses $\log k$, on obtient une droite caractéristique du métal considéré. (Figures 1 et 2)

- Des oscillations de la résistivité quand l'induction magnétique varie dans un certain domaine. Le rayon de l'orbite électronique r doit, pour cela, être comparable au libre parcours moyen λ . Il nous est, matériellement, impossible d'en faire l'étude expérimentale sur l'Argent, les valeurs de B à atteindre étant beaucoup trop grandes. (Fig. 3)

- L'augmentation du coefficient de Hall, dans le cas de faibles inductions magnétiques, lorsque le rapport $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ devient inférieur à 1. (Fig. 4).

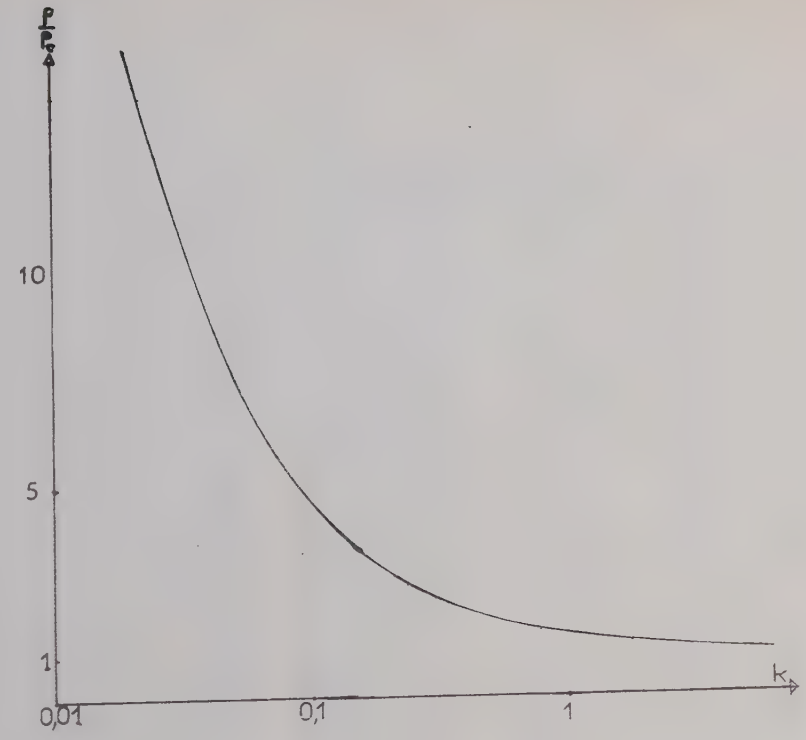

ρ/ρ₀
10
5
1
0,01
0,1
1
k

FIG.1

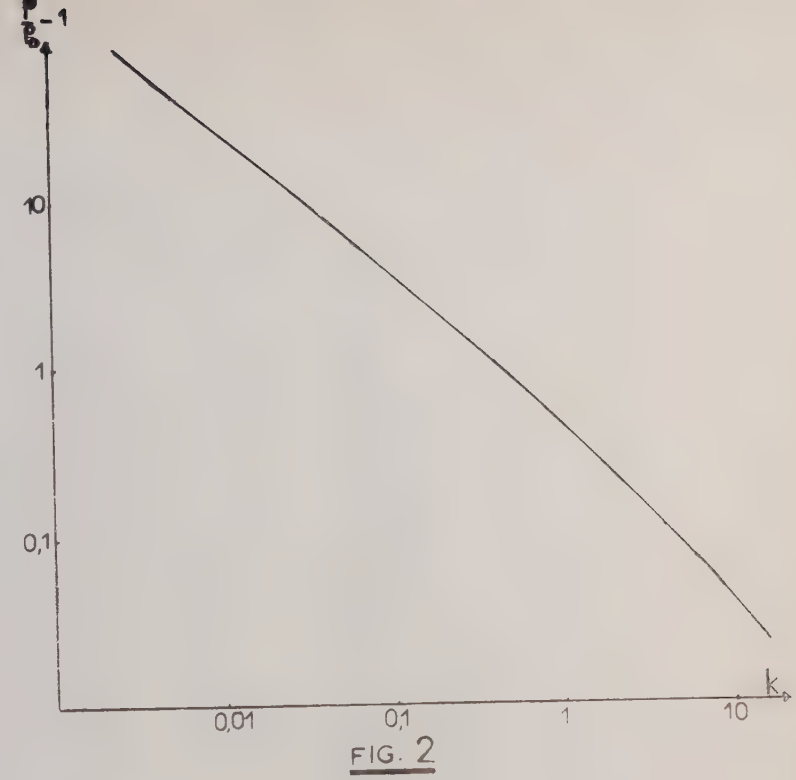
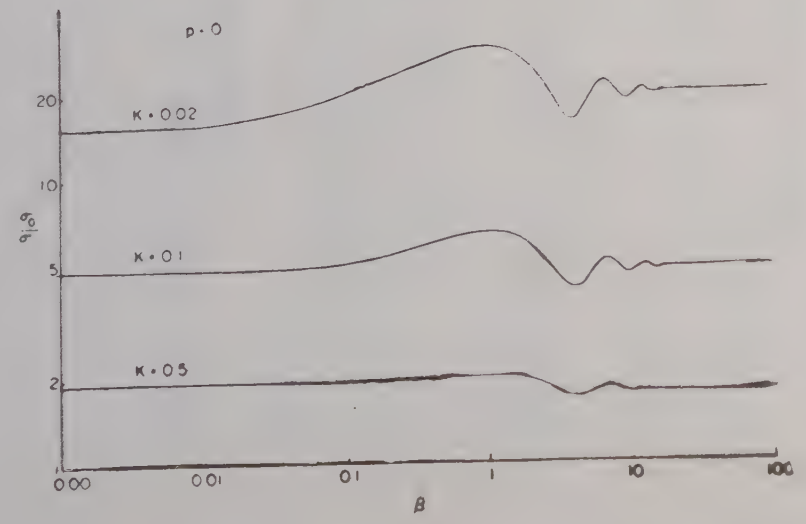
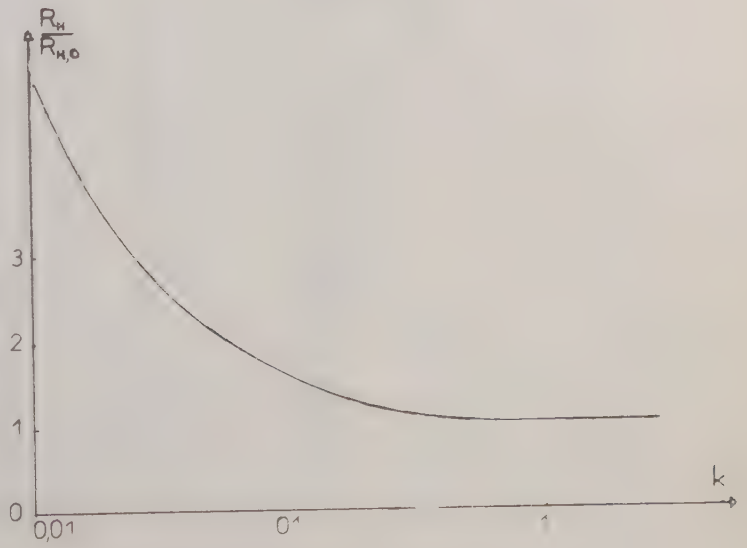

ρ/ρ₀ − 1
10
1
0,1
0,01
0,1
1
10
k

FIG. 2


p = 0
K = 0.02
K = 0.1
K = 0.5
σ/σ₀
20
10
5
2
0.00
0.01
0.1
1
10
100
β


R_H / R_H,0
3
2
1
0
0,01
0,1
1
k

II - ANALYSE DES CONDITIONS DE VERIFICATION EXPERIMENTALE

A/ Conductivité

Si les oscillations de la résistivité, quand l'induction magnétique augmente, ne nous sont pas, expérimentalement, accessibles, par contre l'abaissement monotone de la conductivité quand l'épaisseur diminue est facile à observer. Son interprétation est cependant rendue délicate, d'une part par le fait qu'on ne connait l'épaisseur que d'une manière relative et d'autre part, par la présence d'impuretés et de dislocations, en nombre variable suivant le mode de condensation de la couche, son épaisseur et, les traitements subis. La comparaison avec la droite théorique de DINGLE est alors très utile.

B/ Coefficient de Hall

L'augmentation du coefficient de Hall, dans la limite des faibles inductions magnétiques ($r \gg \varepsilon$), lorsque l'épaisseur devient inférieure au libre parcours moyen des électrons, est délicate à observer. Elle nécessite, comme pour la résistivité, une connaissance précise de l'épaisseur à moins que l'on opère, sur un même échantillon, à température variable, comme nous le verrons plus loin. De plus, les couches doivent être continues et aussi pures que possible; l'épaisseur doit donc être suffisante (115) mais doit cependant être très inférieure au libre parcours moyen pour que l'accroissement soit mesurable. A température ordinaire, dans l'Argent, $\lambda \# 520$ Å ($\lambda = 570$ Å à 0°C (116)), la plage de mesure est extrêmement réduite, car l'épaisseur critique au-dessus de laquelle, seulement, les couches sont continues, varie, suivant les conditions de dépôt, entre 60 et 180 Å (115). La vérification ne devra donc être entreprise, pour être nette, qu'à basse température.

C/ Mobilité :

L'incertitude qui intervient dans la détermination de l'épaisseur amène à considérer un autre paramètre caractéristique de la conductibilité : la mobilité. Elle est définie par la relation $\mu = n\sigma e$ et

s'obtient donc simplement par le produit du coefficient de Hall par la conductivité

$$\mu = \frac{\sigma}{n\,e} = R_H \sigma$$

A partir des grandeurs mesurées * on a donc :

$$\mu = \varepsilon \frac{V_H}{IB} \times \frac{aI}{b\varepsilon V_R} = \frac{a}{b} \frac{V_H}{V_R} \frac{1}{B}$$

Cette notion de mobilité est extrêmement précieuse dans le cas des couches minces puisqu'elle permet une estimation de la pureté des dépôts à partir de grandeurs mesurées avec précision et définies sans ambiguité.

Les variations théoriques de la mobilité, dans le cas des faibles inductions magnétiques, quand l'épaisseur diminue, peuvent être déduites des valeurs obtenues pour le coefficient de Hall et pour la résistivité. (Figure 5).

D/ Impuretés et dislocations

La présence des impuretés et des dislocations au sein de la couche risque, pour le coefficient de Hall comme pour la résistivité, de modifier les résultats. Il est alors d'un intérêt évident de procéder en plusieurs étapes, l'amélioration successive des conditions de préparation des couches donnant des indications sur l'action éventuelle des irrégularités de structure. L'effet prévu par Mac DONALD (111) d'une limitation interne du libre parcours moyen, dûe aux impuretés peut, en particulier, être responsable d'un accroissement de la résistivité et du coefficient de Hall. De même, si les couches renferment des cavités, un calcul fait par JURETSCHKE, LANDAUER et SWANSON (117) montre que la résistivité et le coefficient de Hall peuvent croître simultanément.

* *Voir 1ère Partie, page 12 .*

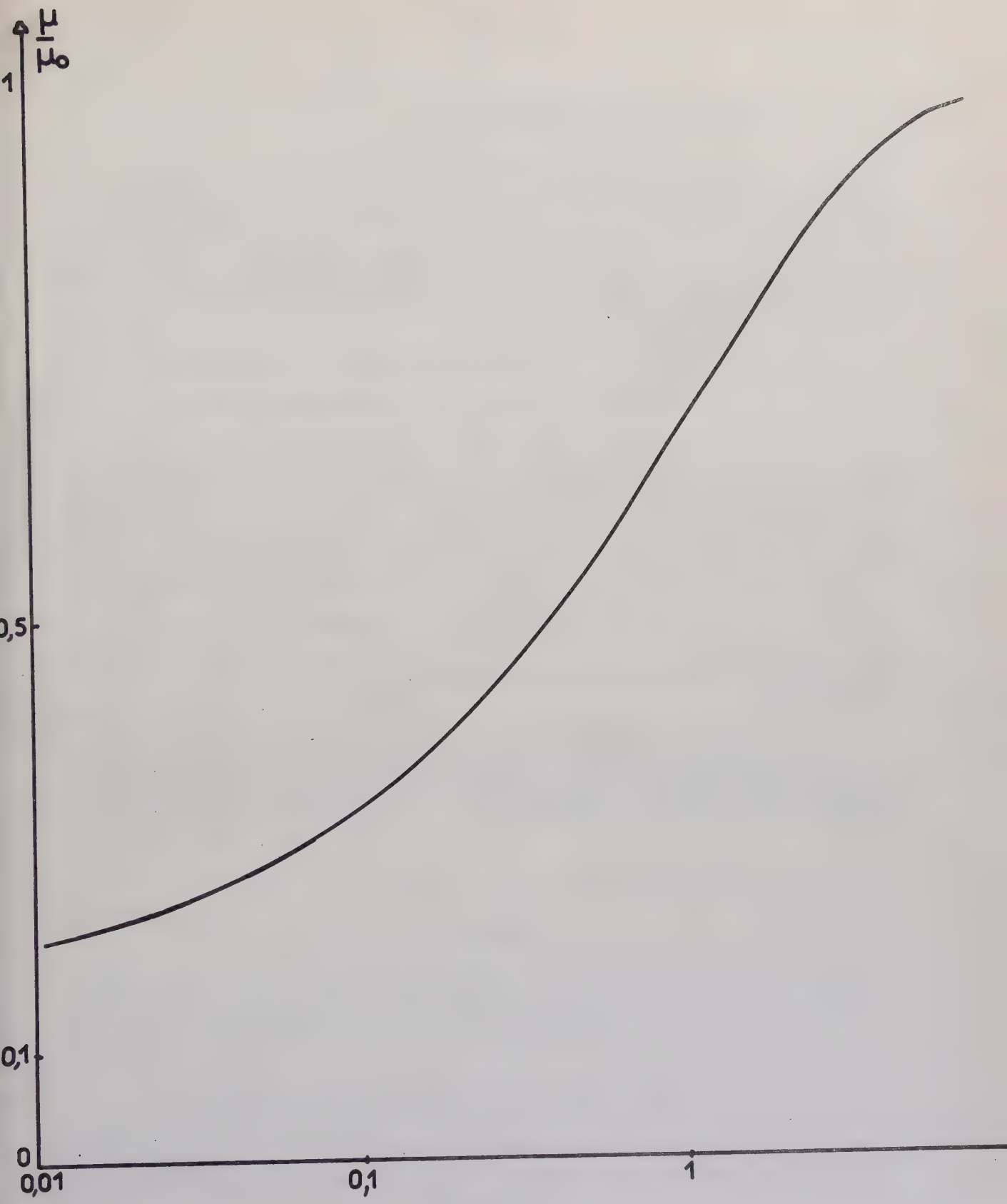


FIG.5

III - METHODES EXPERIMENTALES

Les expressions théoriques, prévoyant les variations de la résistivité, de la mobilité et du coefficient de Hall, font intervenir comme paramètre essentiel, le rapport de l'épaisseur de la couche au libre parcours moyen des électrons $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$. L'épaisseur ε est essentiellement variable d'un échantillon à l'autre tandis que le libre parcours moyen est fonction de la température. La vérification expérimentale peut donc être faite sous deux formes.

- Variation de l'épaisseur à température constante.
- Variation de la température à épaisseur constante.

Le premier procédé fait intervenir, lorsque l'épaisseur varie, un taux non constant d'impuretés et de dislocations si les échantillons ne sont pas absolument purs. Dans le second procédé, la variation de température provoque, en général, une modification des contraintes dans la couche mince. Cette variation est dûe aux différences de comportement du support et de la couche lorsque la température change.

Dans les deux cas, l'étude de la mobilité nous renseignera par comparaison avec les valeurs théoriques sur l'importance relative des impuretés et sur ses éventuelles variations avec l'épaisseur ou la température.

Disons enfin que les couches concernées dans tous nos résultats expérimentaux ont une épaisseur nettement supérieure à l'épaisseur critique séparant le domaine des couches lacunaires de celui des couches continues.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX
VERIFICATION DES THEORIES DE FUCHS-SONDHEIMER

Nous allons exposer les différentes étapes de notre étude expérimentale, chaque étape marquant une progression nette en ce qui concerne la pureté des dépôts. Les premières séries de mesures, faites à l'air, puis sous vide, pour des couches condensées sur verre non prédégazé, nous donnèrent des valeurs de mobilité médiocres comparées aux valeurs théoriques. Le dégazage par effluvage ionique du support et l'abaissement de la pression résiduelle ont amélioré les caractéristiques des couches. Enfin, l'étude sous vide, à température variable, de couches, condensées sur du mica prédégazé, et ayant subi un recuit sous vide, nous a donné des caractéristiques très comparables aux prévisions théoriques.

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES COUCHES CONDENSEES SUR VERRE ET MESUREES SOUS VIDE A TEMPERATURE ORDINAIRE.

L'intérêt présenté par cette étude préliminaire a un double aspect :

1) Du point de vue expérimental, nous en déduirons les améliorations à apporter aux techniques de préparation des couches afin d'obtenir une vérification des prévisions théoriques. Celà sera fait au fur et à mesure de l'exposé des résultats.

2) Du point de vue théorique, nous formulerons et discuterons les hypothèses susceptibles de rendre compte du désaccord se manifestant entre les résultats expérimentaux relatifs à cette étude et les prévisions théoriques. Ce point de vue sera considéré au chapitre IV.

A/ Conditions de préparation des couches.

Les dispositifs expérimentaux ayant été décrits dans la seconde partie de ce travail, il s'agit simplement ici d'énumérer les divers procédés et techniques mis en œuvre en ce qui concerne d'une part la préparation des couches minces et, d'autre part, la mesure de la conductivité et du coefficient de Hall dans chaque cas. On comprendra mieux, ainsi, l'influence de l'évolution des conditions expérimentales sur les propriétés étudiées.

1°/ Mesures à l'air :

Les couches préparées lors de cette série de mesures ont été condensées à température ordinaire sur du verre non prédégazé. La pression résiduelle était de $3\ 10^{-5}$ Torr, la distance creuset-support de 15 cm et la vitesse de condensation de l'ordre de 100 Å / s. La mobilité obtenue pour les couches s'est montrée très médiocre (entre 1/3 et 1/4 de la mobilité théorique) et l'épaisseur critique, au-dessous de laquelle les couches sont granulaires, était anormalement forte (400 Å). Les résultats expérimentaux relatifs à cette série de mesures ne seront pas mentionnés.

2°/ Mesures sous vide :

Les couches concernées ici ont été étudiées sous le vide même du dépôt, avec le dispositif précédemment décrit, permettant les mesures à température ordinaire. L'épaisseur était déterminée par pesée d'une lamelle témoin.

a/ *Première série de mesures.*

Les conditions de la vaporisation ont été les suivantes :

- pression résiduelle 10^{-5} Torr (la pression au départ était de 2 à 3×10^{-6} Torr mais ne se maintenait pas, pendant l'évaporation, du fait du chauffage intense du creuset (10^{-5} Torr est donc une pression moyenne inférieure à la pression réelle atteinte dans le cas d'une évaporation de longue durée).

- distance creuset-support de 20 cm.

- condensation à température ambiante, sur support en verre nettoyé chimiquement et non dégazé.

- vitesse de condensation de l'ordre de 300 Å / s.

b/ *Deuxième série de mesures.*

La mobilité des couches de la première série s'est avérée médiocre. L'adjonction du nouveau dispositif obturateur permettant des durées de vaporisation très courtes a permis d'améliorer la vitesse de condensation. La remontée de la pression résiduelle pendant l'évaporation a pu être nettement atténuée . Enfin, le dispositif à dégazage par effluvage ionique a été adopté.

Les nouvelles conditions sont alors les suivantes :

- Pression résiduelle au moment du dépôt : $5\ 10^{-6}$ Torr.

- Distance creuset-support de 12 cm

- Condensation à température ordinaire sur support en verre nettoyé chimiquement et soumis à un effluvage ionique

- Vitesse de condensation comprise entre 500 et 1000 Å/s.

B/ Résultats expérimentaux

1°/ Conductivité

a/ *Résistivité en fonction de l'épaisseur des couches*

La conductivité des couches de cette série de mesures est assez nettement inférieure à celle de l'argent massif, même si l'on tient compte de la limitation du libre parcours moyen des électrons par l'épaisseur de la couche.

Les courbes I et II donnant la résistivité en fonction du rapport k, respectivement pour les couches des première et seconde séries de mesures, montrent cependant une variation identique à la courbe théorique, mais avec des valeurs nettement plus élevées (figure 6).

Les techniques de condensation utilisées ne permettent donc pas d'obtenir des couches très pures, cependant, l'augmentation de la vitesse de condensation, l'amélioration de la pression résiduelle, et l'effluvage ionique du support ont provoqué, lorsqu'on passe de la courbe I à la courbe II, une décroissance très nette de la résistivité.

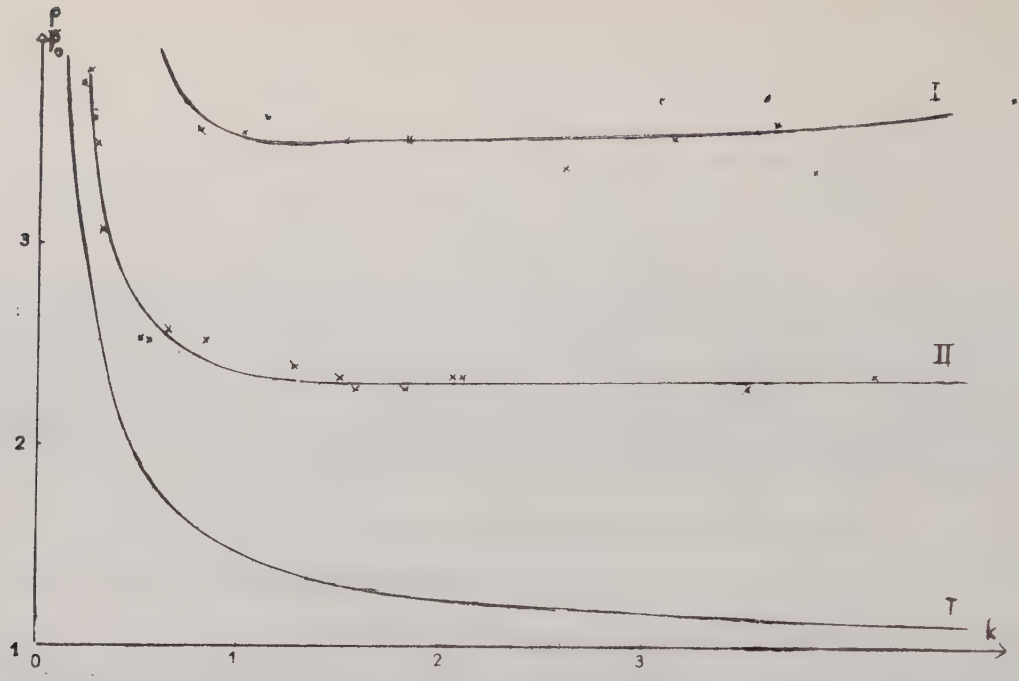


FIG. 6

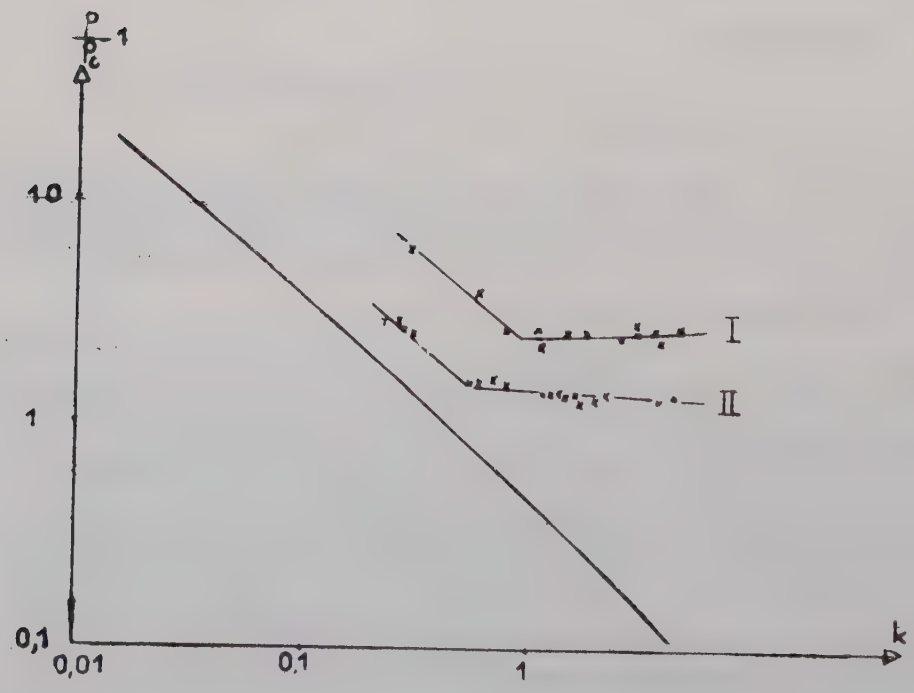


FIG. 7

b/ *Comparaison avec la droite théorique de DINGLE*

Si l'on construit, à partir des points expérimentaux, les courbes représentant $\log \left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1 \right) = f (\log k)$ la comparaison avec la droite théorique de DINGLE met en évidence deux domaines : pour les épaisseurs faibles les courbes expérimentales sont parallèles à la droite théorique mais deviennent ensuite horizontales au-dessus d'une certaine épaisseur (figure 7).

Là encore, l'amélioration des conditions de formation des couches de la seconde série de mesures a permis de rapprocher nettement les points expérimentaux correspondants (courbe II) de la courbe théorique, sans cependant l'atteindre.

c/ *Discussion des résultats obtenus*

Considérons les résultats relatifs à la 2ème série de mesures, qu'il s'agisse des courbes représentant $\frac{\rho}{\rho_o} = f(k)$ (II, fig. 6) ou de celles données par $\log \left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1 \right) = f (\log k)$ (II, fig. 7) on peut constater que, lorsque l'épaisseur est suffisante par rapport au libre parcours moyen des électrons, pour que le terme ρ_ε * soit nul, la résistivité devient constante et donc ρ_i ** = cte. Ce terme ρ_i est dû alors, d'une part aux molécules de gaz résiduels piégées et, d'autre part, aux dislocations subsistant après le réarrangement du réseau cristallin qui accompagne la condensation (27). Ce processus de réarrangement est limité par l'arrivée ininterrompue de nouveaux atomes c'est-à-dire qu'il dépend de la vitesse de condensation (78).

Il n'en est pas de même quand, à l'opposé, l'épaisseur devient faible ($k < 1$). La partie correspondante des courbes donnant $\log \left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1 \right) = f (\log k)$ (Fig. 7) est, en effet, comme nous l'avons déjà remarqué, un segment de droite parallèle à la droite théorique de DINGLE. Cette dernière constatation est également valable pour la courbe I. Ce parallélisme a déjà été observé par BUI DINH VUONG (106). Il a montré, dans le cas de l'Argent, que lorsqu'on diminue la vitesse de

* *terme de résistivité dû à l'épaisseur de la couche*
** *terme de résistivité dû aux impuretés.*

condensation, les courbes $\log\left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1\right) = f(\log k)$ sont des droites qui s'éloignent de la droite théorique en lui restant parallèles. Ce fait expérimental est remarquable puisqu'il relie le comportement théorique de la résistivité dans une couche mince idéale, au comportement réel, observé dans des couches riches en impuretés.

On peut déduire de la théorie de limitation du libre parcours moyen par l'épaisseur des couches, en la supposant toujours valable, ce que ce parallélisme implique relativement au terme de résistivité dû aux défauts de réseau. On obtient immédiatement :

$$\log\left(\frac{\rho_o + \rho_\varepsilon + \rho_i}{\rho_o} - 1\right) - \log\left(\frac{\rho_o + \rho_\varepsilon}{\rho_o} - 1\right) = \text{cte}$$

d'où l'on tire une relation de la forme : $\rho_i = \text{cte} \times \rho_\varepsilon$.

Il apparaît donc que la concentration en impuretés et dislocations augmente considérablement au voisinage du support.

2°/ Coefficient de Hall et mobilité.

Les valeurs absolues du coefficient de Hall sont assez nettement supérieures au coefficient de l'Argent massif $8,4\ 10^{-11}$ MKSA. Les courbes données (Figure 8) par les deux séries de mesures ont même allure, mais le coefficient de Hall est plus faible pour les couches dont la conductivité est meilleure. En ce qui concerne les fortes épaisseurs, les valeurs obtenues présentent une certaine dispersion. Pour $0,25 < k < 1$, les courbes expérimentales sont approximativement parallèles à la courbe théorique.

Les courbes donnant la mobilité μ en fonction de $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ sont représentées à la figure 9. On constate une nette augmentation, quand on passe de la courbe I à la courbe II, augmentation corrélative de l'amélioration des conditions de préparation des couches.

Si les mobilités expérimentales restent inférieures à la mobilité théorique, leur variation est cependant identique dans le domaine des épaisseurs faibles ($k < 1$). Par contre, pour $k > 1$, la valeur expérimentale semble se fixer à une limite de l'ordre de $0,5\ \mu_o$ pour la courbe II, tandis que, dans le cas de la courbe I, la mobilité décroît de nouveau quand l'épaisseur augmente. Il semble que celà corresponde à l'augmentation constatée de la pression résiduelle, pendant l'évaporation, pour les couches les plus épaisses.

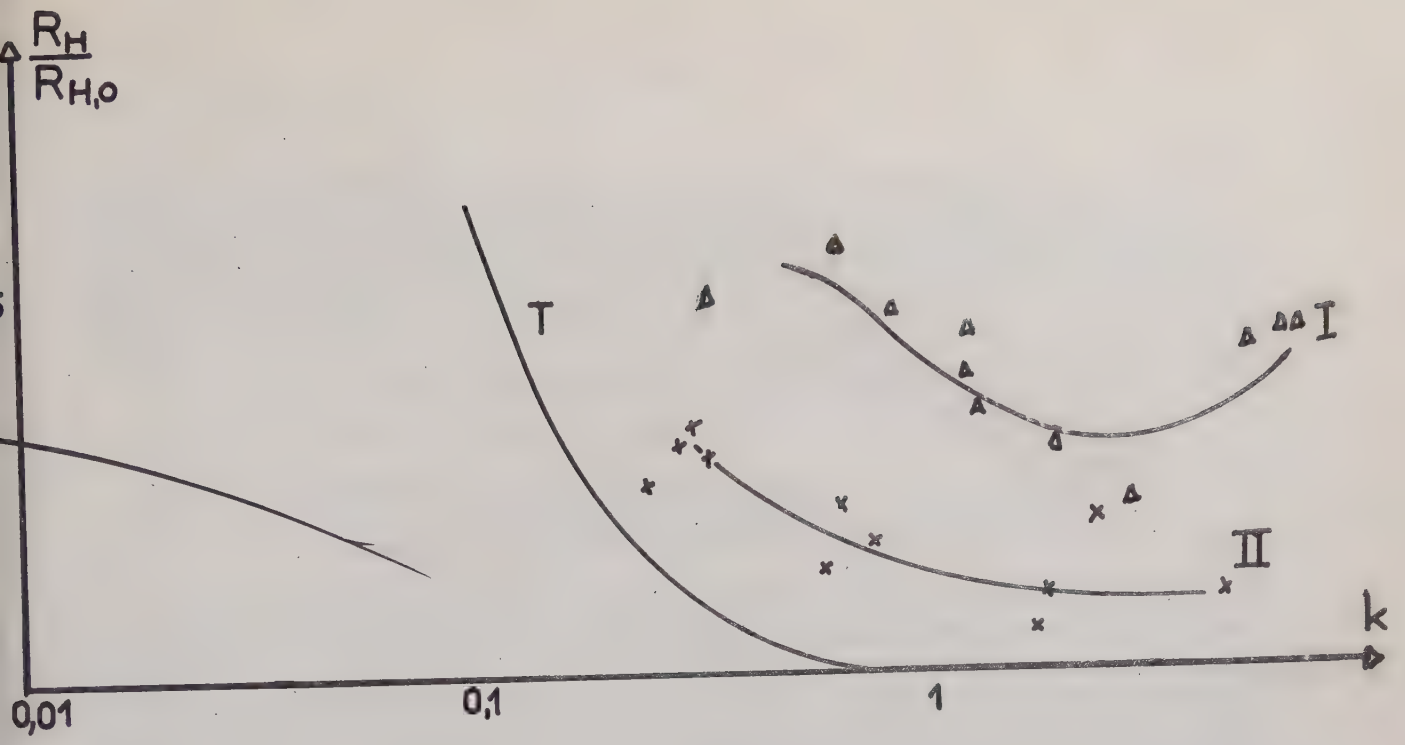


FIG 8

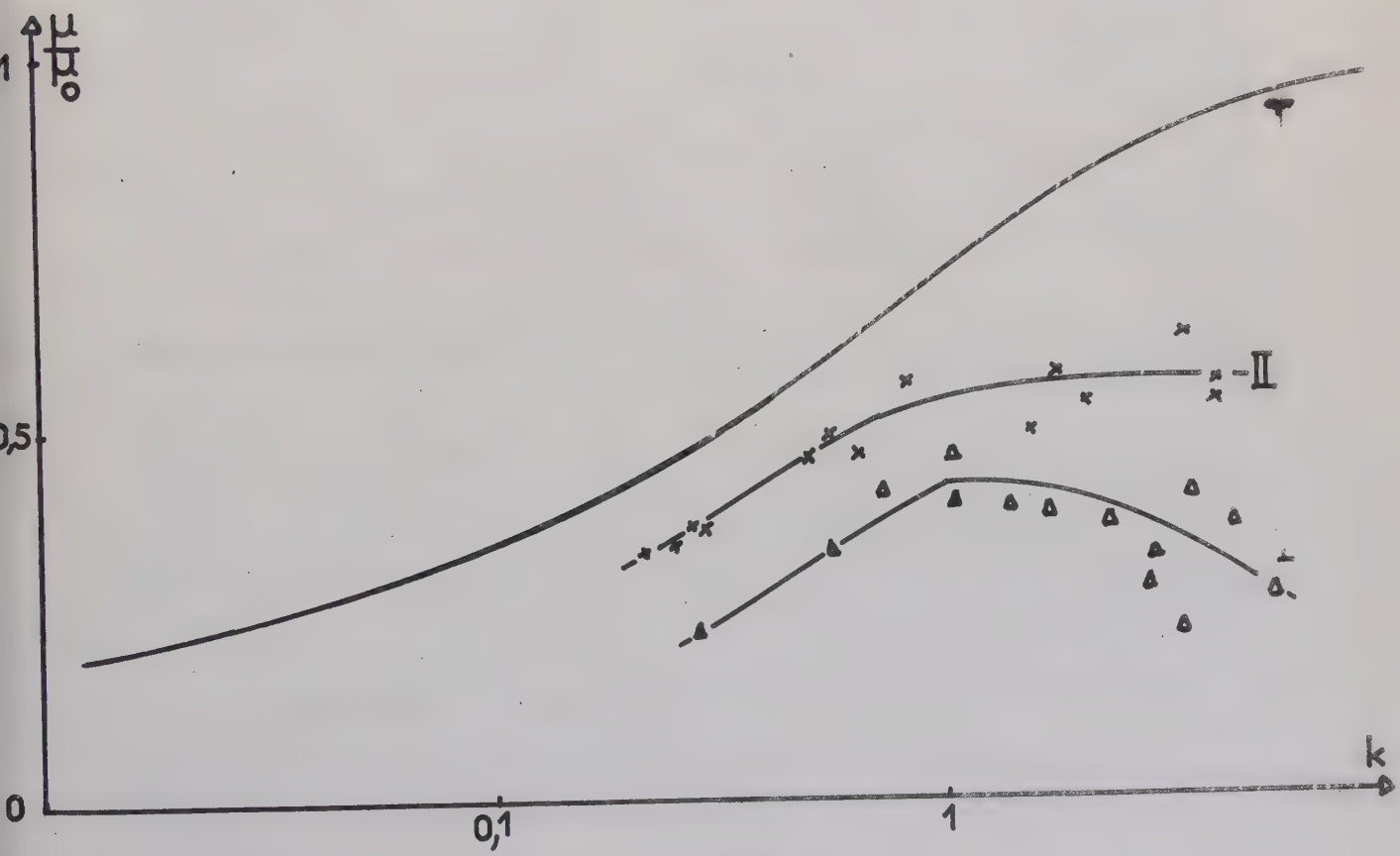


FIG. 9

La mobilité comme le coefficient de Hall montrent donc un comportement en accord avec celui de la résistivité : parallélisme avec les courbes théoriques pour les faibles épaisseurs puis indépendance des valeurs mesurées vis à vis de l'épaisseur au-dessus d'une certaine valeur de k. Les conclusions tirées de l'analyse faite dans l'étude de la résistivité se trouvent donc confirmées.

C/ Conclusion : améliorations à apporter aux conditions expérimentales.

Cette analyse nous permet donc de conclure que, pour obtenir des points expérimentaux confondus avec les courbes théoriques, il nous faudra non seulement atténuer l'influence du support (remplacement du verre par le mica, avec dégazage préalable), mais également, diminuer le nombre d'impuretés entraînées en permanence dans le dépôt. Il est donc nécessaire d'abaisser encore la pression résiduelle et, comme nous sommes limités en ce sens, d'accroître la vitesse de condensation, ce qui aura un effet semblable. Cependant, la cristallisation de la couche pendant la condensation se trouvant, de ce fait, plus limitée, il faudra achever la préparation par un recuit sous vide. Enfin, la possibilité de faire les mesures à basse température permettra, en augmentant le libre parcours moyen des électrons, d'utiliser des couches assez épaisses pour avoir une résistivité d'impuretés la plus faible possible.

II - COUCHES CONDENSEES SUR MICA ET MESUREES SOUS VIDE A TEMPERATURE VARIABLE.

L'étude précédente nous a permis de mettre en évidence les améliorations de la technique expérimentale, nécessaires à la vérification des prévisions théoriques. Les nouvelles conditions de formation des couches vont être rapidement rappelées avant l'énoncé des résultats expérimentaux qu'elles ont permis d'obtenir.

A/ Conditions de préparation des couches.

Cette série de mesures concerne l'étude sous vide de différentes couches (ε variable) en fonction de la température (λ variable)

jusqu'à une température voisine de celle de l'azote liquide. Les dépôts ont été effectués sur du mica clivé immédiatement avant introduction dans l'enceinte à vide puis dégazé, sous vide, par effluvage ionique et par chauffage juste avant la condensation. Les conditions expérimentales sont devenues les suivantes :

- Pression résiduelle 2 à 3 10^{-6} Torr.
- Vitesse de condensation de 500 à 2 000 Å/s
- Support en mica prédégazé.
- Distance creuset-support 7 cm.
- Mesure de l'épaisseur par pesée piézo-électrique et par variation de la résistance avec la température.

Pour certaines de ces couches, recuit à 250°C sous une pression de 10^{-5} Torr précédant l'étude en fonction de la température. Ce recuit s'est, en général, révélé bénéfique améliorant assez nettement la conductivité des couches. Pourtant les plus minces ont parfois montré un accroissement de la résistance, dû à une réévaporation partielle. Ce phénomène intervenait certainement dans tous les cas et la résistance finale dépendait donc d'une part de l'amélioration de la cristallisation de la couche et, d'autre part, de la diminution d'épaisseur, le premier processus l'emportant nettement dans la majorité des cas.

B/ Etude de la structure cristalline des couches.

Nous espérions par la technique de recuit sous vide obtenir des couches sinon monocristallines du moins ayant une orientation préférentielle marquée (118). L'étude aux rayons X par transmission, dans une chambre de Laué, d'une couche d'Argent condensée sur mica et ayant subi le recuit sous vide, a montré une structure parfaitement polycristalline *. Il nous est donc totalement impossible d'espérer mettre en évidence des phénomènes liés à la forme de la surface de FERMI de l'Argent. Cet échec dans l'obtention de couches monocristallines est sans doute imputable aux très fortes vitesses de condensation utilisées ainsi qu'à un mauvais réglage de la température du support au moment de la

* *Je remercie Monsieur le Professeur CLASTRE de m'avoir permis cette étude.*

condensation (différente de la température épitaxiale pour la vitesse de condensation utilisée).

C/ Résultats expérimentaux : vérification des théories de FUCHS-SONDHEIMER

Malgré toutes les précautions prises, beaucoup de couches ont été endommagées mécaniquement lors des manipulations sous vide (introduction contre les caches - pour le dépôt des électrodes et de la couche à étudier - dans l'entrefer de l'aimant, sur le dispositif à recuit). De plus, la variation importante de température à laquelle les lames sont soumises provoque parfois une modification irréversible des caractéristiques électriques (variation de l'état du support). Nous n'avons retenu que les résultats concernant des couches ayant donné à température ordinaire en fin de manipulation comme au début, même résistivité et même coefficient de Hall. Pour certaines couches, même, la décroissance de la température a été effectuée à plusieurs reprises, avec des résultats identiques.

1°/ Résistivité

Les courbes donnant $\log\left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right)$ en fonction du logarithme du rapport $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ sont données à la figure (10). On constate que les points représentatifs des couches ayant subi un recuit sous vide se placent très bien sur la droite théorique de DINGLE. En ce qui concerne les couches non recuites, les points sont approximativement disposés le long d'une droite parallèle à la première, mais correspondant à une résistivité supérieure.

2°/ Coefficient de Hall

L'étude expérimentale du coefficient de Hall en fonction du rapport $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$ a dû être faite, presque uniquement, à température variable de + 27° C à - 170°C ce qui permet, comme nous l'avons dit, de ne considérer que des couches d'épaisseurs suffisantes pour être, certainement, continues. On a pu, en général, constater, pour $k < 1$, une augmentation de R_H corrélative de la diminution de k. Les points obtenus se placent assez bien sur la courbe théorique (Fig. 11), surtout pour $0,25 < k < 1$.

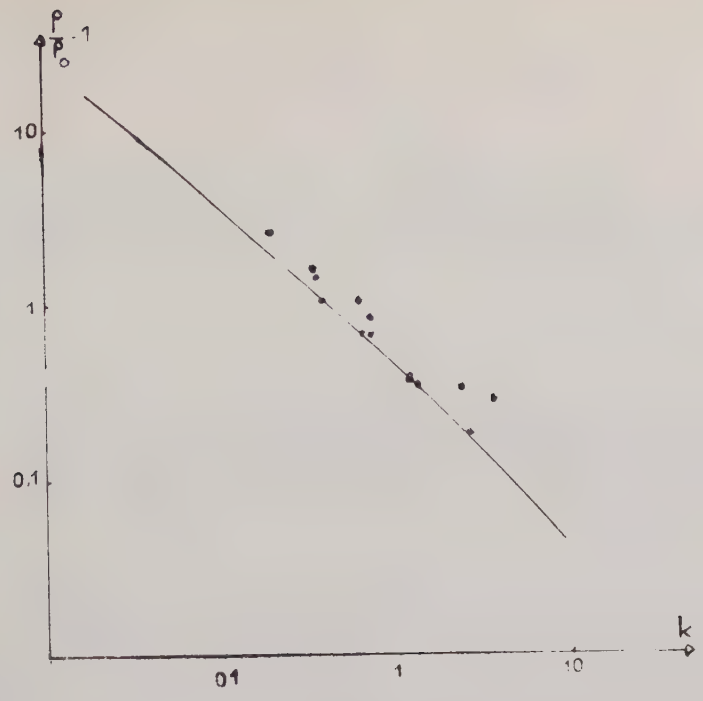


FIG. 10

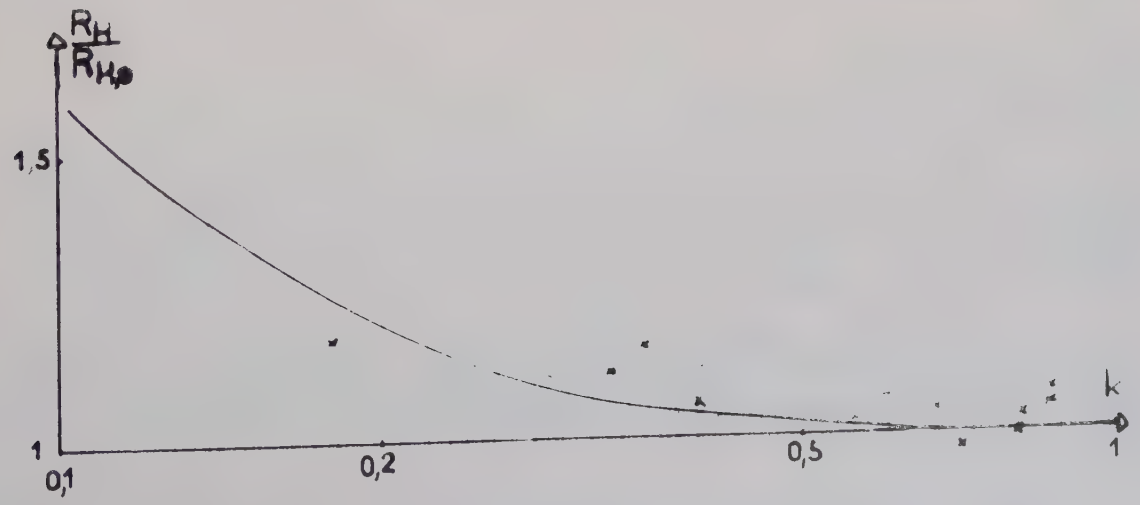


FIG. 11

Par rapport aux courbes précédentes, on note une diminution sensible de R_H qui se rapproche ainsi de la valeur $R_{H,0}$ connue pour le métal massif.

3°/ Mobilité

La figure 12 représente les variations expérimentales de la mobilité en fonction de k comparées à la courbe théorique. On constate que les modifications apportées à la technique de préparation des couches ont été très bénéfiques.

Les variations, pour une même couche, de la mobilité en fonction de la température, conduisent à représenter, sur la figure 13 chaque couche par un fragment de courbe. Les premières couches ont été étudiées seulement aux deux températures extrêmes (+ 27°C et - 170° C) et n'ont pas subi de recuit sous vide. Les dernières couches, qui ont bénéficié de ce recuit, ont fait également l'objet de mesures à des températures intermédiaires (- 40° C et - 100° C). Ces mesures ont montré parfois, même après la sélection opérée suivant les critères vus plus haut, une variation irrégulière, différente de la variation théorique, qu'il faut évidemment attribuer à l'action du support lors du refroidissement.

4°/ Magnétorésistance

Disons enfin, pour conclure cette revue de nos résultats expérimentaux, que, dans aucun cas, avec l'induction magnétique maximum dont nous disposions sous vide (de l'ordre de 1 Wb/m^2), nous n'avons pu déceler d'effet de magnétorésistance.

III - CONCLUSION

Notre technique de condensation sur mica, suivie d'un recuit sous vide, ne nous ayant pas permis d'obtenir des couches monocristallines, il nous est impossible d'analyser les résultats obtenus à partir de la forme connue de la surface de FERMI de l'Argent (119).

Cependant, nous avons pu constater, en ce qui concerne les résultats expérimentaux obtenus à partir de la technique de préparation la plus évoluée, une concordance satisfaisante avec les prévisions théoriques.

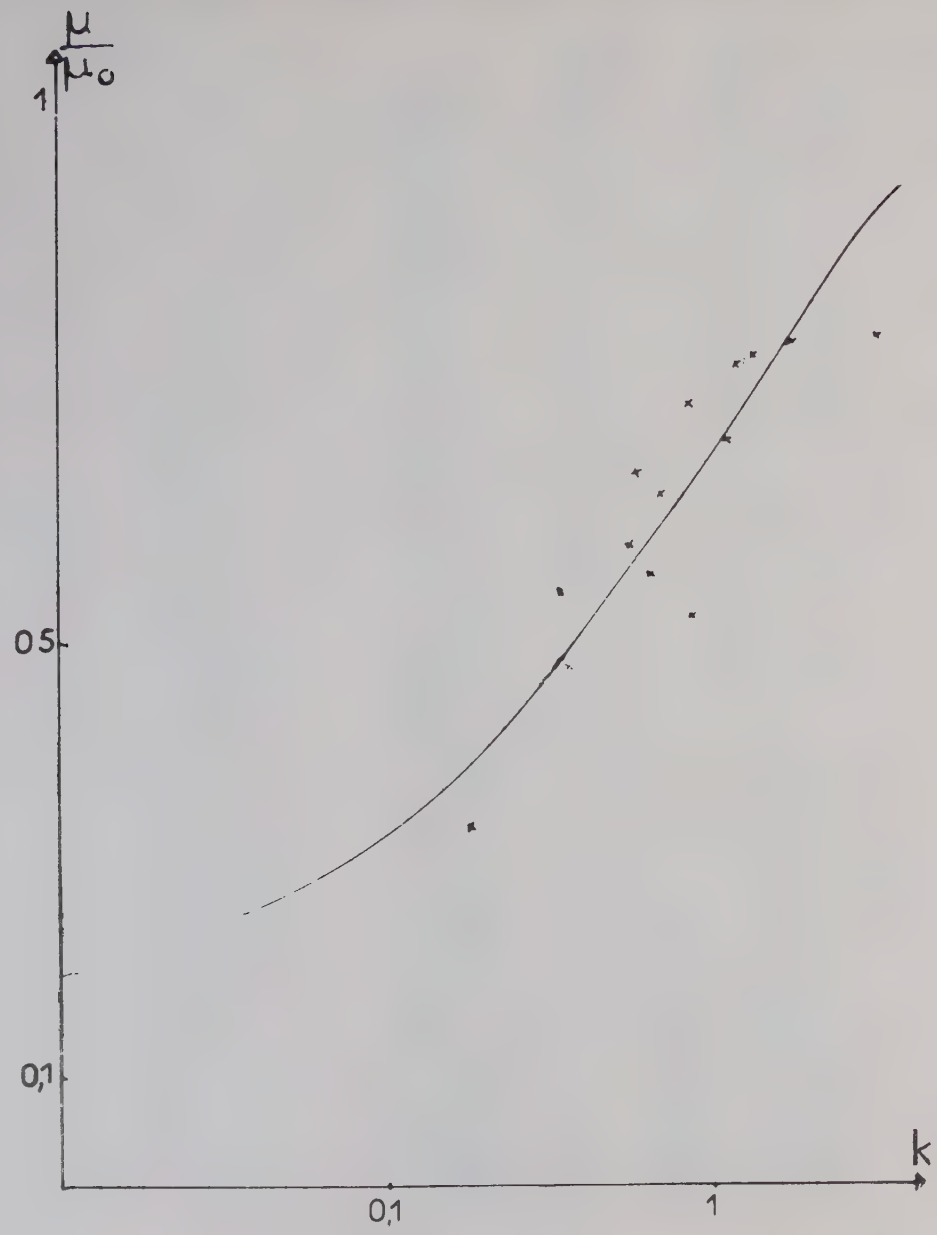


FIG 12

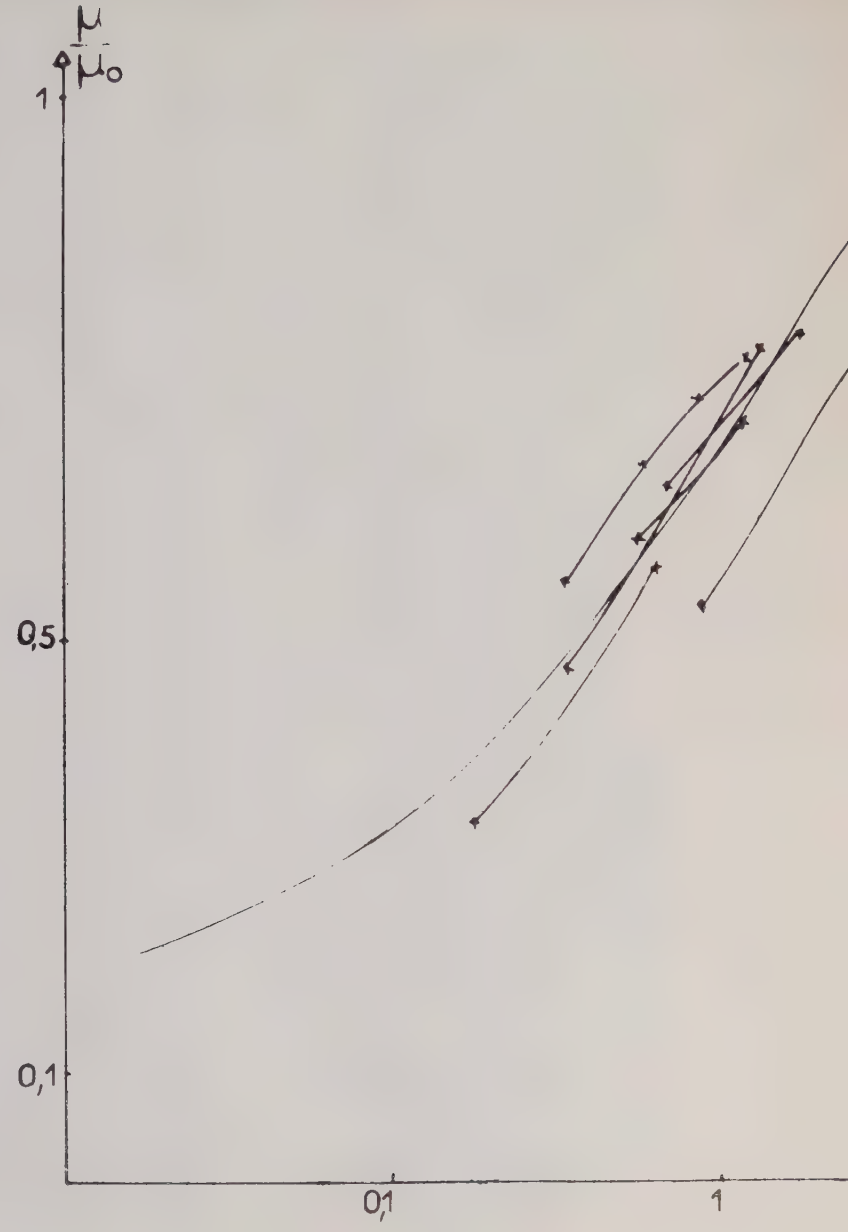


FIG.13

1°/ Résistivité

Les points représentatifs des couches condensées sur mica, avec recuit sous vide, se placent bien sur la droite théorique de DINGLE (figure 10). Nous obtenons donc, en ce cas une confirmation expérimentale de la théorie de FUCHS. Des résultats semblables ont déjà été obtenus, en ce qui concerne l'argent, en particulier par REYNOLDS et STILWELL (9) et par BUI DINH VUONG (106), avec des conditions expérimentales différentes.

2°/ Coefficient de Hall

Les valeurs expérimentales de R_H correspondant à la même série de couches d'argent, se situent assez bien sur la courbe théorique, dans un certain domaine de valeurs de k ($k > 0,25$).

Nous obtenons donc, dans ce domaine, une vérification des prévisions théoriques de SONDHEIMER.

3°/ Mobilité

La mobilité, comme nous l'avons dit, est déterminée indépendamment de l'épaisseur. La précision est alors bonne. L'accord constaté entre valeurs expérimentales et théoriques est particulièrement significatif (Figure 12). Il met en évidence, d'une façon indubitable, que les couches étudiées ont des propriétés analogues au modèle utilisé pour le calcul théorique.

On peut donc conclure, en ce qui concerne les couches de la dernière série de mesures, que les résultats expérimentaux concordent bien avec les prévisions théoriques. Pour toutes les autres séries de mesure, des divergences ont été constatées, dûes à la présence d'un nombre plus ou moins grand de dislocations, impuretés et défauts de réseau de toutes sortes. Une tentative d'analyse des propriétés constatées nous paraît alors devoir être intéressante. Ce sera l'objet du chapître IV.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES RESULTATS RELATIFS AUX COUCHES RICHES EN DEFAUTS DE RESEAU POSSIBILITES D'UNE LIMITATION INTERNE DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS

La progression de la technique expérimentale a permis d'arriver finalement à un assez bon accord entre résultats théoriques et expérimentaux. Les différentes étapes franchies peuvent de plus mettre en évidence des informations concernant l'influence des conditions de préparation sur les propriétés en résultant pour les couches minces. Nous discuterons, dans cette optique, les hypothèses susceptibles de rendre compte des propriétés constatées. Nous pourrons, en particulier, étudier ces différents résultats en tenant compte de l'effet, prévu par Mac DONALD (111) de la limitation du libre parcours moyen des électrons au sein même de l'échantillon.

L'analyse des résultats relatifs aux couches condensées sur mica sans recuit, lesquelles sont presque conformes au modèle théorique, permettra une approche du problème posé dans le cas des couches condensées sur verre.

I - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX QUAND LE LIBRE PARCOURS MOYEN EST FORTEMENT INFLUENCE PAR LES DEFAUTS DE RESEAU.

A/ Résistivité

1°/ Couches condensées sur mica, sans recuit

Les points représentatifs de $\log \left(\frac{\rho}{\rho_0} - 1\right) = f(\log k)$ se situent nous l'avons déjà remarqué, en ce qui concerne la série de

couches condensées sur mica, sans recuit, très près de la droite théorique de DINGLE (Figure 10). Si on exprime la résistivité en fonction de ses diverses composantes en l'absence d'impuretés, soient ρ_o résistivité du métal massif ρ_ε terme dû à la limitation du libre parcours moyen par l'épaisseur; la droite théorique de DINGLE est représentée par :

$$\log \left(\frac{\rho_o + \rho_\varepsilon}{\rho_o} - 1\right) = \log \frac{\rho_\varepsilon}{\rho_o} = f\ (\log k)$$

En supposant qu'en présence d'impuretés les résultats théoriques restent valables, on peut, en appelant ρ_i le terme de la résistivité dû aux impuretés, tracer une famille de courbes :

$$\log \left(\frac{\rho_o + \rho_\varepsilon + \rho_i}{\rho_o}\right) - 1) = \log \frac{\rho_\varepsilon + \rho_i}{\rho_o} = f\ (\log k)$$

avec ρ_i = constante pour chacune d'elles. On constate que les points expérimentaux se situent approximativement sur la courbe $\rho_i = 0,15\ \rho_o$. On peut donc raisonnablement penser que la concentration en défauts de réseau est, dans ce cas, indépendante de l'épaisseur, ce qui montre en particulier, que le support n'introduit pratiquement pas, en son voisinage, de défauts supplémentaires. Cette propriété serait caractéristique des couches déposées sur mica. On a pu constater, cependant, pour quelques couches, un accroissement de ρ_i quand la température était abaissée; celà est dû, comme nous l'avons déjà dit, à des différences de comportement du mica et de la couche quand la température varie.

2°/ Couches condensées sur verre.

Dans ce cas, les courbes expérimentales s'écartent notablement des courbes théoriques

$$\log \frac{\rho_\varepsilon + \rho_i}{\rho_o} = f\ (\log k)$$

construites en prenant pour ρ_i la valeur correspondant aux fortes épaisseurs (Figure 15). Le parallélisme, aux faibles épaisseurs, des courbes expérimentales et théoriques, nous a permis précédemment **

** *Voir chapitre III, page 114.*

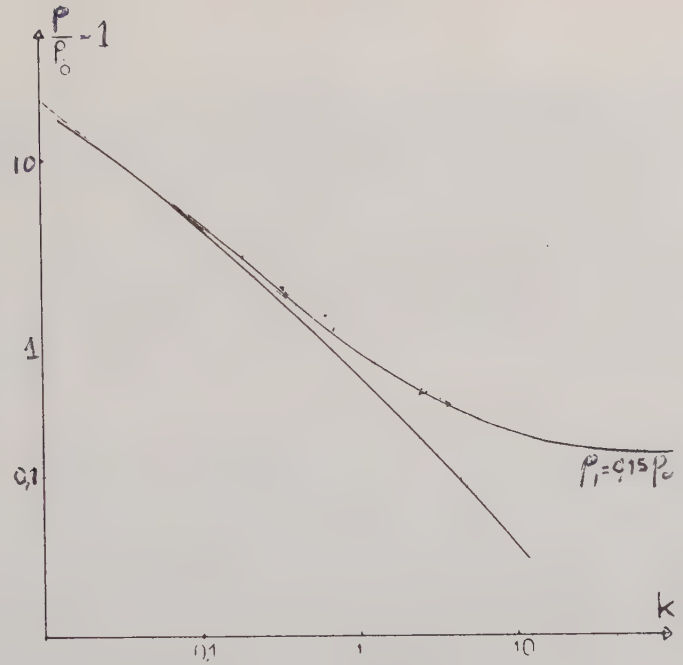


FIG 14

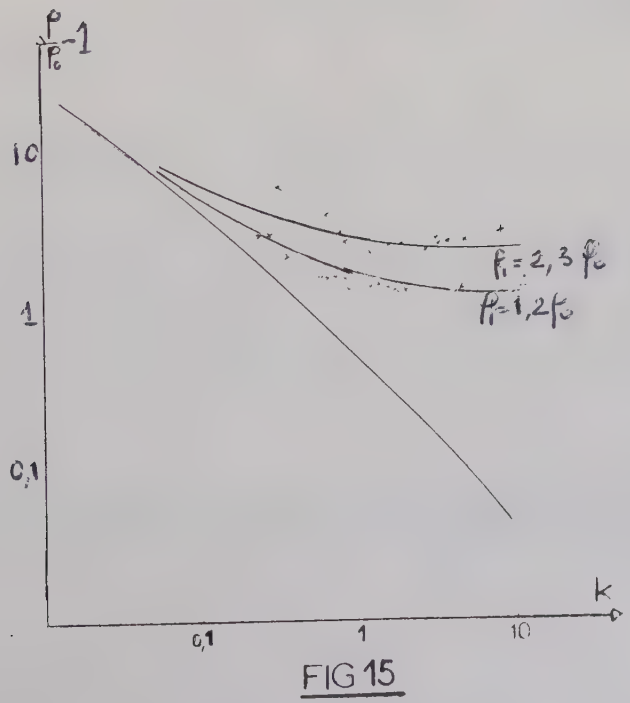


FIG 15

de montrer que, dans ce cas, la résistivité d'impuretés ρ_i était donnée par une expression de la forme :

$$\rho_i = c^{te} \times \rho_\varepsilon \qquad (1)$$

Le terme de résistivité dû aux impuretés ρ_i est donné, d'après NORDHEIM (120) par une expression en laquelle interviennent la concentration en impuretés n_i et leur section efficace moyenne Q_i :

$$\rho_i = \frac{mv}{ne^2} n_i Q_i = \rho_o \lambda Q_i \quad * \qquad (2)$$

On peut alors, à partir de (1) et (2), calculer aisément la concentration n_i en fonction de l'épaisseur. Ce qui donne une relation de la forme $n_i = \frac{c^{te}}{\varepsilon}$. Mais les valeurs numériques obtenues, à partir de ce calcul, pour n_i, en prenant $Q_i \# 10^{-21}\ m^2$ qui est l'ordre de grandeur habituel (17) sont inacceptables ($n_i \sim N$ concentration en atomes d'argent).

Une analyse aussi sommaire ne peut donc pas rendre compte des phénomènes observés. Les mesures concernant le coefficient de Hall et desquelles sont déduites les valeurs de la mobilité vont nous apporter les renseignements complémentaires nécessaires à une étude plus satisfaisante.

B/ Coefficient de Hall et mobilité

Les résultats expérimentaux, surtout en ce qui concerne les couches condensées sur verre, donnent pour le coefficient de Hall, quand l'épaisseur est forte, des valeurs assez dispersées. Cependant, toutes les couches étudiées ont montré, très généralement, un coefficient de Hall d'autant plus grand que la mobilité est faible ou que la résistivité est élevée. Cette augmentation du coefficient R_H a déjà été observée dans des couches minces dont la mobilité est faible. BONFIGLIOLI et COLL (121), par exemple, ont trouvé, dans le cas des couches minces d'Or d'épaisseur supérieure au libre parcours moyen des électrons, cet

* *Cette expression découle de la théorie de l'électron libre et semble tout indiquée pour les présents calculs.*

accroissement de R_H au-dessusdu coefficient du métal massif. Nous avons, nous-même, observé ce même comportement dans ce même cas de couches minces d'Or lors d'une étude préliminaire.

II - LIMITATION INTERNE DU LIBRE PARCOURS MOYEN DES ELECTRONS

A/ Diverses hypothèses susceptibles de permettre une interprétation des résultats obtenus

On pourrait penser, pour expliquer ces phénomènes, que des valeurs fortes pour R_H et ρ proviennent d'une mauvaise détermination de l'épaisseur *, mais l'écart est très supérieur à la précision des mesures. D'autre part, l'idée que l'épaisseur déterminée par pesée est impropre à décrire le comportement électrique de la couche doit aussi être écartée : en effet, la mobilité $\mu = \frac{R_H}{\rho}$, dont la valeur est indépendante de celle de l'épaisseur, peut permettre de faire le calcul dans la théorie de NORDHEIM, de la concentration en impuretés, n_i, nécessaire pour justifier les résultats obtenus. En faisant ce calcul pour les fortes épaisseurs (ρ_ε négligeable), on obtient :

$$\mu = \frac{\sigma}{ne} = \frac{1}{\rho ne} = \frac{1}{(\rho_o+\rho_i)ne} = \frac{1}{\rho_o(1+\lambda n_i Q_i)ne} = \frac{\mu_o}{1+\lambda n_i Q_i}$$

On aboutit, dans ce cas encore, à des valeurs numériques trop élevées pour n_i.

Toute explication à partir de la valeur de l'épaisseur est donc insuffisante pour rendre compte, à elle seule, des variations quantitatives de la résistivité et du coefficient de Hall.

Le piégeage d'électrons par les molécules de gaz figurant au sein du dépôt ne semble pas devoir être pris en considération, étant

* *Les expressions de R_H et de ρ en fonction des grandeurs expérimentales sont proportionnelles à ε .*

donné la nature du métal étudié. L'existence de porosités au sein de la couche conduit à une densité électronique plus faible que dans le métal massif, ce qui pourrait expliquer l'augmentation et de la résistivité et du coefficient de Hall. Mais la détermination de l'épaisseur par pesée donne une indication proportionnelle au volume réel de la couche, sans tenir compte des lacunes, et rend donc cet effet négligeable.

Dans le cas d'une couche poreuse, un calcul fait par JURESTCHKE et COLL (117), tenant compte des charges qui se développent autour de chaque cavité, montre qu'alors la résistivité et le coefficient de Hall augmentent. Suivant la forme et l'orientation des lacunes, supposées toutes identiques, des expressions faisant intervenir le coefficient de remplissage de l'échantillon, sont obtenues pour ρ et R_H. Il est nécessaire, pour celà, de supposer que les cavités sont chacune entièrement entourées de métal et qu'elles sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas interagir. Ces hypothèses font peser un sérieux doute sur la possibilité d'appliquer ce calcul à notre cas. Pour des couches aussi épaisses que celles étudiées, en effet, les porosités sont seulement des molécules gazeuses piégées, plus ou moins regroupées, et des dislocations. Elles sont en très grand nombre, ont des formes quelconques et, en général, un très faible volume individuel. On ne peut donc, au mieux, espérer de ce modèle qu'une image qualitative sommaire.

B/ Limitation du libre parcours moyen des électrons par les défauts de réseau.

1°/ Analyse de cette hypothèse

La théorie de la limitation du libre parcours moyen des électrons par l'épaisseur des couches entraîne, en plus de cette action sur λ, une non uniformité de répartition de la probabilité de présence des électrons au sein de la couche. Tout électron contenu dans la couche a en effet, quand l'épaisseur est suffisamment faible, une plus grande probabilité de terminer son libre parcours en un point situé sur une des surfaces qu'en tout autre point, pris au sein de la couche.

Cette augmentation de la probabilité de présence de chaque électron au voisinage des surfaces diminue sa contribution personnelle à la conductibilité. Cet effet est finalement équivalent à une diminution du nombre de porteurs qui contribuent à la conductibilité (concept d'inefficacité de PIPPARD (112). D'où une augmentation de la résistivité et du coefficient de Hall.

Dans le cas que nous considérons, où de nombreuses impuretés limitent le libre parcours moyen des électrons, on ne peut avoir d'augmentation du coefficient de Hall que si, dans un processus analogue, la densité électronique n'est pas uniformément répartie. On peut bien imaginer qu'il en soit ainsi puisque chaque impureté se conduit, vis-à-vis des électrons, comme une fraction infime de la surface. Il faut admettre pour cela que les résultats du problème à une dimension habituellement traité , applicables au cas de la limitation du libre parcours moyen des électrons par l'épaisseur d'une couche mince, restent valables dans le cas général où il n'existe aucune direction préférentielle (impuretés réparties au hasard);CHAMBERS (4) a donné une solution particulière applicable à un conducteur de section quelconque (généralisation à deux dimensions). Il serait nécessaire de traiter théoriquement le cas où les trois dimensions interviennent de façon identique.

Remarquons que la diminution du nombre efficace de porteurs responsable de l'accroissement du coefficient de Hall, pourrait résulter du piégeage, pendant une fraction de leur libre temps moyen, d'un certain nombre d'électrons par les défauts de réseau. Mais ce même phénomène pourrait se produire lorsque le libre parcours moyen est limité par l'épaisseur puisque, même dans ce cas, les surfaces de la couche sont certainement riches en dislocations.

Il semble donc que les deux mécanismes cités, susceptibles d'expliquer une diminution du nombre des porteurs, puissent intervenir dans les deux cas extrêmes : couches très pures et couches très riches en défauts de réseau. L'analogie de comportement constatée expérimentalement entre ces deux cas d'une part, et le fait que les prévisions théoriques concernant l'influence de l'épaisseur sont vérifiées pour les couches très pures d'autre part, conduisent à penser que le mécanisme prépondérant est la limitation du libre parcours moyen soit par l'épaisseur, soit par la distance moyenne entre impuretés.

On généraliserait donc, ainsi, la théorie de limitation du libre parcours moyen par les surfaces d'une couche mince en étendant ses résultats au processus de limitation interne dû aux chocs contre les défauts de réseau. Mac DONALD (111) a déjà prévu un effet analogue mais en considérant, à l'intérieur de l'échantillon, des impuretés réparties de façon non pas uniforme, mais par stries, c'est-à-dire, analogues à des "surfaces internes". Cet effet était une conséquence évidente de celui dû aux surfaces de l'échantillon.

Nos résultats expérimentaux semblent bien établir, comme nous allons le voir, que la répartition, dans l'espace, des défauts de réseau, n'est pas un facteur prépondérant, et que le même effet subsiste quand elle est homogène.

2°/ Justification de cette hypothèse par les résultats expérimentaux obtenus.

L'hypothèse précédente peut être justifiée d'une façon très satisfaisante par le fait qu'elle permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux obtenus.

Examinons d'abord le comportement de la résistivité. Il n'est pas étonnant que la courbe expérimentale représentant $\log\left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1\right) = f(\log k)$ soit, dans un certain domaine, parallèle à la droite théorique de DINGLE puisque les deux processus de limitation du libre parcours moyen interviennent simultanément d'une façon analogue. Ce parallélisme impose cependant que la distance moyenne entre les impuretés varie comme l'épaisseur.

Dans le domaine des fortes épaisseurs, la résistivité d'impuretés tend vers une valeur limite et l'épaisseur n'intervient pratiquement plus. D'où la partie horizontale des courbes $\log\left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1\right) = f(\log k)$.

Du point de vue du coefficient de Hall et de la mobilité l'interprétation est identique : action simultanée de l'épaisseur et de la distance moyenne entre les impuretés pour les faibles valeurs de l'épaisseur, puis action constante des impuretés. Il est à remarquer que les couches dont la mobilité décroît quand l'épaisseur devient trop grande appartiennent à la série pour laquelle la pression résiduelle remontait nettement pendant l'évaporation.

Il est très significatif de constater que c'est pour le même domaine d'épaisseurs que les courbes expérimentales représentant respectivement lof $\left(\frac{\rho}{\rho_o} - 1\right) = f(\log k)$, $R_H = f(k)$ et $\mu = f(k)$ sont chacune parallèle à la courbe théorique correspondante. C'est-à-dire que, pour ce domaine d'épaisseur, les couches d'argent, avec leurs impuretés, se comportent comme des couches idéales d'un métal dont la mobilité et le nombre d'électrons libres par mètre cube seraient plus faibles. On ne pouvait espérer une meilleure vérification expérimentale de l'hypothèse faite concernant l'action des impuretés.

CHAPITRE V
CONCLUSION

Nous avons donc pu, grâce à une progression des conditions de préparation, vérifier la théorie de FUCHS-SONDHEIMER dans le cas des couches minces d'argent. De plus, l'étude des couches les moins parfaites a montré qu'elles se comportaient en accord avec la théorie, à condition de tenir compte, dans l'effet des dimensions, de la distance moyenne entre impuretés. Il apparaît donc que, dans ce cas, une généralisation de la théorie de FUCHS-SONDHEIMER, au processus de limitation du libre parcours moyen des électrons par les impuretés, soit nécessaire pour rendre compte des résultats expérimentaux.

On considère généralement, dans la théorie de l'électron libre, que le seul effet des impuretés, lorsqu'elles sont en nombre suffisamment faible pour ne pas interagir, est de limiter le libre parcours moyen des électrons et, ainsi, d'accroître la résistivité. Il semblerait donc, de plus, que lorsqu'on se trouve en présence d'une aussi grande concentration en impuretés et défauts de réseau que dans les couches que nous avons étudiées, la limitation du libre parcours moyen soit accompagnée, en quelque sorte, par une diminution du nombre efficace de porteurs.

Enfin, les couches condensées sur mica et ayant subi un recuit sous vide étant encore polycristallines, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence des effets dûs à la forme de la surface de FERMI.

CONCLUSION GENERALE

1/ Il est souhaitable, dans l'étude des couches minces, d'effectuer toutes les mesures sous vide, sans que la couche ait été, à aucun moment, en contact avec l'air. Nous avons, dans ce but, été amené à réaliser un dispositif permettant, simultanément, sous le vide du dépôt, la mesure de la conductivité, du coefficient de Hall, et du coefficient de magnétorésistance des couches minces. Ce dispositif a pu être amélioré par la possibilité de faire ces mesures à température variable (de -170° à +30°C) en lui adjoignant un asservissement de niveau d'azote liquide.

En outre, nous avons construit un obturateur permettant la mesure de temps de dépôt très brefs, et nous avons imaginé un montage permettant de réaliser simultanément quatre dépôts avec leurs électrodes.

Nos résultats expérimentaux concernent essentiellement des dépôts de Bismuth, de Tellure et d'Argent.

2/ La première étude est une recherche de l'influence des conditions du dépôt sur les propriétés galvanomagnétiques de couches de Bismuth et de Tellure.

En ce qui concerne les couches minces de Bismuth, nous avons pu mettre en évidence l'importance, vis à vis de leurs propriétés galvanomagnétiques, de l'orientation préférentielle des premières couches condensées dont les grains cristallins ont leur axe de symétrie ternaire orienté perpendiculairement au plan du support. Nous avons pu montrer également qu'il faut tenir compte des molécules d'oxygène du gaz résiduel figurant au sein du dépôt, ces dernières se comportant en impuretés acceptrices. Notre étude, mettant en évidence les paramètres essentiels intervenant dans la formation des couches

minces de bismuth, permet d'expliquer les raisons de la dispersion des résultats obtenus dans les nombreux mémoires relatifs à ce sujet.

Les couches minces de Tellure ont montré, également, une nette dépendance vis à vis des conditions de la vaporisation. En particulier, l'influence des vapeurs résiduelles sur les valeurs que prennent le coefficient de Hall et la résistivité, comme dans le cas des couches minces de Bismuth, s'est révélé important. Sur la base de la seule hypothèse des vapeurs résiduelles, nous n'avons pu expliquer, dans sa totalité, la forme de la courbe de variation du coefficient de Hall en fonction de l'épaisseur de la couche.

3/ La deuxième partie de notre travail concerne des couches d'Argent. Nous avons pu obtenir, après plusieurs améliorations successives de la technique expérimentale, une vérification satifaisante de la théorie de FUCHS-SONDHEIMER. Les couches les plus riches en impuretés et défauts de réseau ont montré que leurs propriétés pouvaient être interprètées, dans ce cas encore, à partir de la théorie de la limitation du libre parcours moyen des électrons par une dimension, qui est alors la distance moyenne entre impuretés.

4/ Nous nous sommes en général contenté de calculs donnant l'ordre de grandeur des phénomènes à analyser. En effet, aux difficultés habituellement rencontrées en physique du solide, s'ajoutent, dans le cas des couches minces, celles qui dépendent respectivement de la faible épaisseur des couches étudiées et du nombre anormalement élevé d'impuretés et de défauts de réseau.

A N N E X E S

ANNEXE I

THEORIE DE SONDHEIMER

Considérons une couche mince, d'épaisseur ε, dont une surface est confondue avec le plan X O Y. Soumettons la à l'action d'un champ électrique $\vec{E}$ (E_x, E_y, O) et d'une induction magnétique $\vec{B}(0,0,B)$. Les électrons sont considérés comme libres. Si m est la masse d'un électron, $\vec{v}$ sa vitesse, h la constante de Planck, le vecteur d'onde $\vec{k}$ est donné par la relation $\vec{k} = \frac{2\pi m \vec{v}}{h}$ (1) et l'énergie W correspondante est :

$$W = \frac{1}{8\pi^2 m} \frac{h^2}{|\vec{k}|^2} \qquad (2)$$

Si W_F est l'énergie du niveau de FERMI, la fonction de distribution des électrons à l'équilibre est :

$$f_o = \frac{1}{\exp \frac{W - W_F}{kT} + 1}$$ et la

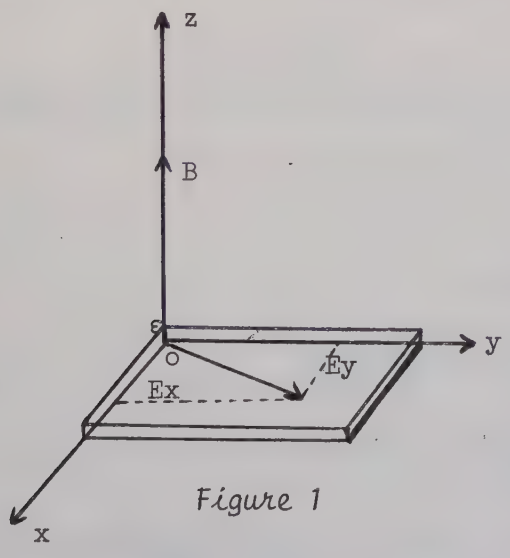


Figure 1

fonction de distribution, en dehors de l'équilibre, a la forme habituelle :

$$f = f_o + f_1 (\vec{v}, z) \qquad (3)$$

La solution du problème posé peut être obtenue à partir de l'équation de BOLTZMANN, soit, si -e est la charge de l'électron, et τ le temps de relaxation ne dépendant que de $|\vec{k}|$:

$$-\frac{2\pi e}{h}(\vec{E}+\vec{v}\wedge\vec{B})\,\mathrm{Grad}_{\vec{k}}\,f+\vec{v}.\,\mathrm{Grad}_{\vec{r}}\,f=-\frac{f-f_o}{\tau} \qquad (4)$$

Dans cette équation, de forme classique, le terme $\vec{v}.\mathrm{Grad}_{\vec{r}}\,f$ tient compte de la non uniformité de répartition des électrons suivant l'épaisseur de la couche (direction oz). Les relations (1) et (3) portées dans (4) conduisent, en négligeant le produit de $\vec{E}$ par f_1, à

$$\frac{\delta f_1}{\delta z}+\frac{f_1}{\tau v_z}-\frac{eB}{mv_z}\left(v_y\frac{\delta f_1}{\delta v_x}-v_x\frac{\delta f_1}{\delta v_y}\right)=\frac{e}{mv_z}\left(E_x\frac{\delta f_o}{\delta v_x}+E_y\frac{\delta f_o}{\delta v_y}\right) \qquad (5)$$

La résolution de cette équation peut être obtenue, si $v=|\vec{v}|$ et si C_1 et C_2 sont des fonctions de v, v_z et z ne dépendant pas explicitement de v_x et v_y, en posant :

$$f_1=(v_x C_1+v_y C_2)\frac{\delta f_o}{\delta v} \qquad (6)$$

De (5) et (6), on tire :

$$\left.\begin{aligned}\frac{\delta C_1}{\delta z}+\frac{C_1}{\tau v_z}+\frac{eB}{mv_z}C_2&=\frac{e}{m\,v\,v_z}E_x\\ \frac{\delta C_2}{\delta z}+\frac{C_2}{\tau v_z}-\frac{eB}{mv_z}C_1&=\frac{e}{m\,v\,v_z}E_y\end{aligned}\right| \qquad (7)$$

Ce système de deux équations peut être ramené en une seule en introduisant les quantités complexes :

$$g=C_1-j\,C_2 \quad\text{et}\quad \mathcal{E}=E_x-j\,E_y \qquad (8)$$

On aboutit alors à l'équation :

$$\frac{\delta g}{\delta z}+\frac{g}{\tau v_z}+\frac{j\,e\,B}{m\,v_z}g=\frac{e}{m\,v\,v_z}\mathcal{E} \qquad (9)$$

La solution générale, si F est une fonction arbitraire de v et v_z, est de la forme :

$$g=\frac{e\,\tau\,\mathcal{E}}{m\,v\,\frac{(1+j\,e\,\tau B)}{m}}\left[1+F(\vec{v})\exp\left[-(1+j\,\frac{e\tau B}{m})\frac{z}{\tau v_z}\right]\right] \qquad (10)$$

1/ Cas où la réflexion des électrons par les surfaces de la couche est diffuse :

La fonction F est déterminée par les conditions aux limites imposées par les surfaces $z = o$ et $z = \varepsilon$ de la couche mince. Supposons pour l'instant que tous les électrons heurtant les surfaces sont diffusés avec perte complète de la vitesse qu'ils avaient avant le choc (réflexion diffuse), c'est-à-dire que la proportion p d'entre eux réfléchis suivant les lois de la réflexion est nulle; $p = 0$.

Cette condition est satisfaite si g, et, par conséquent f_1, s'annulent pour les électrons quittant les surfaces $z = 0$ et $z = \varepsilon$ avec $v_z > 0$ et $v_z < 0$ respectivement, soit en posant

$$F(\vec{v}) = 1 \text{ quand } v_z > 0 \qquad (11)$$

$$F(\vec{v}) = - \exp\left[(1 + j \frac{e\tau B}{m}) \frac{\varepsilon}{\tau v_z}\right] \text{quand } v_z < 0 \qquad (12)$$

La densité de courant $\vec{J}$ $(J_x, J_y, 0)$ peut maintenant être obtenue à partir de (3) et (6) et de l'expression classique, donnant la densité de courant suivant ox, par exemple :

$$J_x = - 2 e (\frac{m}{h})^3 \iiint v_x f \, dv_x \, dv_y \, dv_z$$

En coordonnées polaires (v, θ, φ) dans l'espace des vitesses il vient alors, après intégration sur φ

$$J_x = - 2\pi e (\frac{m}{h})^3 \iint v^4 \sin^3 \theta \, . \, C_1 \frac{\delta f_o}{\delta v} \, d v \, d \theta \qquad (13)$$

J_y est obtenu par une expression analogue où C_1 est remplacé par C_2.

Si $\bar{v}$ est la vitesse des électrons au niveau de FERMI, l'introduction du courant complexe $= J_x - j J_y$ et l'utilisation de la formule

$$- \int \psi (v) \frac{\delta f_o}{\delta v} dv = \psi (\bar{v})$$

qui s'applique pour un gaz d'électrons dégénéré, conduisent finalement à :

$$\mathcal{J} = 2\pi\varepsilon \left(\frac{m}{h}\right)^3 \bar{v}^4 \int_0^{\pi} \sin^3\theta \cdot g \, d\theta \qquad (14)$$

Expérimentalement, on mesure le courant $\mathcal{J}_{moy}$, qui correspond à la moyenne des valeurs de $\mathcal{J}$ dans l'épaisseur de la couche mince.

Soient $\lambda = \tau\bar{v}$ et $r = \frac{m\bar{v}}{eB}$ respectivement le libre parcours moyen des électrons et le rayon de leur orbite dans l'induction magnétique, avec $k = \frac{\varepsilon}{\lambda}$, $\beta = \frac{\varepsilon}{r}$ et $s = k + j\beta$; à partir des relations (10) (11) (12) et (14), en faisant intervenir la fonction $\Phi(s)$ définie par :

$$\frac{1}{\Phi(s)} = \frac{1}{s} - \frac{3}{8s^2} + \frac{3}{2s^2} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) e^{-st} \, dt \qquad (15)$$

et en utilisant enfin les expressions classiques

$$\sigma_o = \frac{ne^2\lambda}{m\bar{v}} \quad \text{et} \quad n = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{m\bar{v}}{h}\right)^3$$

on peut obtenir pour $\mathcal{J}_{moy}$

$$\mathcal{J}_{moy} = \frac{1}{\varepsilon} \int_0^{\varepsilon} \mathcal{J} \, dz = \frac{\sigma_o \mathcal{E}}{\Phi(s)} \qquad (16)$$

L'équation (16) peut permettre le calcul des grandeurs directement accessibles à l'expérience.

La conductivité électrique en l'absence d'induction magnétique s'obtient en écrivant que les composantes du champ électrique et de la densité de courant sont nulles suivant Oy soit, finalement, si $\mathcal{R}$ et $\mathcal{I}$ représentent respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction considérée,

$$\sigma = \frac{\mathcal{R}(\mathcal{J}_{moy})}{\mathcal{R}(\mathcal{E})} \quad \text{avec} \quad \mathcal{I}(\mathcal{J}_{moy}) = 0$$

d'où l'on tire, par comparaison avec la conductivité du métal massif :

$$\frac{\sigma_o}{\sigma} = \frac{\mathcal{R}|\Phi(s)|}{k} \qquad (17)$$

On obtient, d'une manière analogue, pour le coefficient de Hall :

$$\frac{R_H}{R_{H,0}} = -\frac{\mathcal{L}[\Phi(s)]}{\beta} \qquad (18)$$

a/ Conductivité en l'absence d'induction magnétique

En l'absence d'induction magnétique, le rapport de la résistivité mesurée dans le cas de la couche mince à celle du métal massif est finalement donné par :

$$\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\sigma_o}{\sigma} = \frac{\Phi(k)}{k} \qquad (19)$$

$\Phi(k)$ étant défini par la relation (16) avec $\beta = 0$, soit

$$\frac{1}{\Phi(k)} = \frac{1}{k} - \frac{3}{8k^2} + \frac{3}{2k^2}\int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right) e^{-kt}\, dt \qquad (20)$$

expression qui, par intégrations successives par parties et en posant $-Ei(-k) = \int_k^\infty \frac{e^{-t}}{t}\, dt$, intégrale exponentielle dont il existe des tables numériques (122), devient :

$$\frac{1}{\Phi(k)} = \frac{1}{k} - \frac{3}{4}\left(1 - \frac{1}{12}k^2\right) Ei(-k) - \frac{3}{8k^2}(1-e^{-k}) \qquad (21)$$

On peut, à partir de (21) calculer les valeurs numériques du rapport $\frac{\sigma_o}{\sigma}$, ce qui conduit aux résultats du tableau ci-dessous :

k	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	100
$\frac{\sigma_o}{\sigma}$	26,5	15,3	7,69	4,72	3	1,90	1,462	1,221	1,081	1,039	1,0038

b/ Coefficient de Hall dans la limite des faibles inductions magnétiques

Le coefficient de Hall, quand $\beta = \frac{\varepsilon}{r}$ est voisin de zéro, peut être obtenue d'une façon analogue.
On parvient finalement pour le rapport des coefficients dans la couche mince et dans le métal massif, à l'expression :

$$\frac{R_H}{R_{H,O}} = \frac{1 - \frac{1}{8}k^3 \,\mathrm{Ei}\,(-k) - \frac{3}{4k}(1 - e^{-k}) - e^{-k}\left(\frac{1}{4} - \frac{k}{8} + \frac{k^2}{8}\right)}{\left[1 - \frac{3}{4}\,\mathrm{Ei}\,(-k)\left(k - \frac{k^3}{12}\right) - \frac{3}{8k}(1 - e^{-k}) - e^{-k}\left(\frac{5}{8} + \frac{k}{16} - \frac{k^2}{16}\right)\right]^2} \qquad (22)$$

On peut remarquer que le dénominateur de l'expression (22) est égal à

$$\left[\frac{k}{\Phi(k)}\right]^2 = \left(\frac{\sigma}{\sigma_o}\right)^2$$

ce qui donne, si on définit le rapport des mobilités dans la couche mince et dans le métal massif par :

$$\frac{\mu}{\mu_c} = \frac{R_H\,\sigma}{R_{H,O}\sigma_o} = \left[1 - \frac{1}{8}k^3 \,\mathrm{Ei}\,(-k) - \frac{3}{4k}(1 - e^{-k}) - e^{-k}\left(\frac{1}{4} - \frac{k}{8} + \frac{k^2}{8}\right)\right] \times \frac{\sigma_o}{\sigma}$$

Le calcul numérique conduit aux valeurs suivantes :

k	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1
$\frac{R_H}{R_{H,O}}$	5,22	3,47	2,142	1,57	1,198	1,025	1
$\frac{\mu}{\mu_o}$	0,197	0,226	0,278	0,332	0,399	0,539	0,684

2/ La réflexion des électrons par les surfaces de la couche n'est pas diffuse.

Si une partie p des électrons subit une réflexion non diffuse, des résultats analogues à ceux obtenus précédemment peuvent être déduits des expressions (17) et (18) à condition de remplacer la fonction $\Phi(s)$ définie par (15) par la fonction $\Phi_p(s)$ telle que :

$$\frac{1}{\Phi p(s)} = \frac{1}{s} - \frac{3}{2\,s^2}(1-p)\int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5}\right)\frac{1 - e^{-st}}{1 - pe^{-st}}\,dt \qquad (23)$$

ANNEXE II

DISPOSITIF D'ASSERVISSEMENT DE NIVEAU DANS UN RESERVOIR CONTENANT DE L'AZOTE LIQUIDE.

Le problème à résoudre est le suivant : asservir le niveau d'azote liquide dans le réservoir situé sur la platine supérieure de l'enceinte à vide, de façon qu'il n'y ait pas d'interruption dans le refroidissement de l'électro-aimant appliqué contre le réservoir, et ceci à l'aide d'un dispositif dont la consommation en azote soit la plus faible possible.

L'idée de départ nous a été fournie par le dispositif utilisé au laboratoire de M. le Professeur PACAULT :

- une enceinte en matériau isolant (Klégécell), dont les pertes calorifiques sont assez importantes, contient la réserve d'azote liquide. Un tuyau d'évacuation de l'azote gazeux établit normalement la communication avec l'extérieur, cette communication pouvant cependant être coupée à l'aide d'une vanne électromagnétique commandée, par un thyratron à gaz, à partir du signal délivré par une thermistance, quand l'azote vient à manquer.

Quand la vanne est fermée, du fait des calories venant de l'extérieur, une partie de l'azote liquide s'évapore et fait croître la pression dans l'enceinte jusqu'à atteindre une valeur suffisante pour amorcer le dispositif d'alimentation (Figure 1 page suivante).

On voit donc que le bon fonctionnement de ce dispositif simple est conditionné par la valeur des pertes calorifiques de l'enceinte. Si celles-ci sont bénéfiques quand la vanne électromagnétique est fermée, il est évident qu'il en résulte, quand elle est ouverte, une quantité importante d'azote perdue. Une amélioration de ce procédé sera obtenue en amenant la surpression nécessaire à l'alimentation en azote liquide seulement pendant le temps voulu et en utilisant une enceinte aussi bonne que possible.

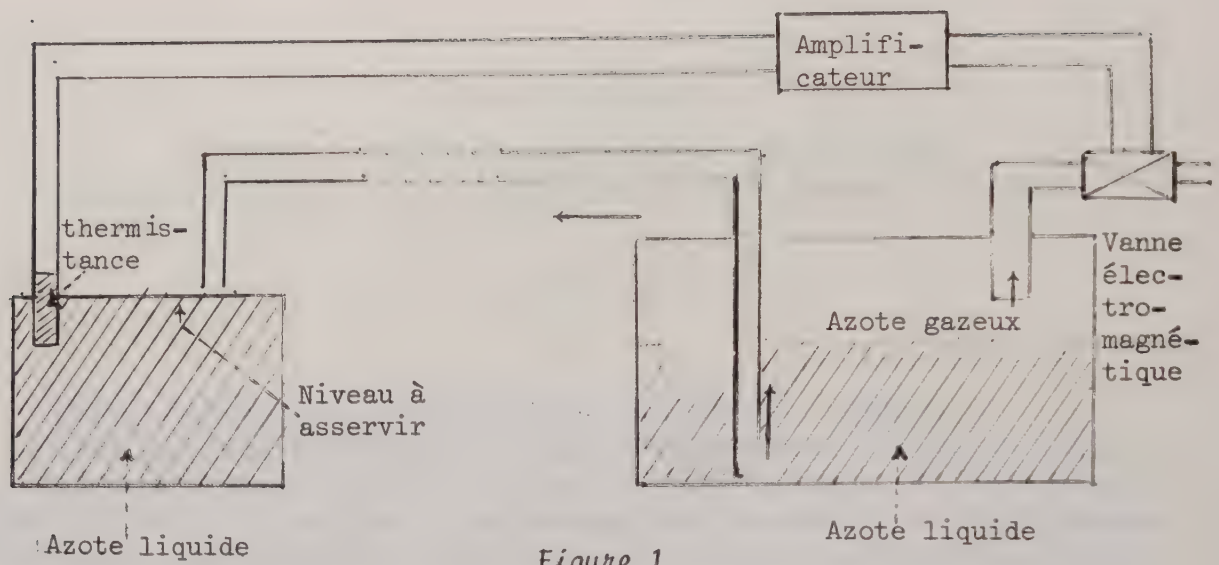


Figure 1

L'emploi d'un système hydraulique serait idéal, mais l'utilisation du dispositif que nous allons décrire est plus pratique.

L'ensemble déjà existant, l'enceinte étant améliorée du point de vue isolement thermique, est conservé et on lui adjoint un montage électronique dont le rôle est le suivant :

- à l'instant où la vanne électromagnétique est commandée (manque d'azote), fournir à l'intérieur de l'enceinte juste le nombre de calories nécessaire à l'amorçage du dispositif d'alimentation. Mais la quantité de calories à fournir dépend du volume d'azote liquide contenu dans l'enceinte, la surpression nécessaire n'étant atteinte qu'avec un volume d'azote vaporisé variable suivant le volume total d'azote gazeux au-dessus de l'azote liquide.

Nous avons, dans ces conditions, adopté le fonctionnement suivant : à l'instant de la fermeture de la vanne électromagnétique (manque d'azote), un temporisateur, déclenché simultanément, donne, après une période longue, réglable, une impulsion à un circuit monostable, lequel, en basculant, commande l'envoi de calories dans l'enceinte, pendant une période courte, prédéterminée, puis revient à la position repos où il attend une nouvelle impulsion du temporisateur. L'ensemble fonctionne tant que la vanne est fermée, c'est-à-dire que le niveau à asservir est trop bas.

Etant donné le temps de réponse assez faible de l'asservissement (remplissage et inertie de la thermistance), inférieur à la période du temporisateur, si n impulsions de chauffage sont suffisantes pour amorcer le dispositif d'alimentation en azote liquide, la $(n+1)^{ème}$ n'aura pas lieu. On est donc pratiquement assuré, dans ces conditions, de ne vaporiser que la quantité d'azote nécessaire.

Le schéma complet du dispositif est donné figure 2, l'utilisation directe d'une bouteille standard de 5 litres comme enceinte est permise par l'emploi d'un bouchon en caoutchouc (figure 3) traversé par les divers passages nécessaires au fonctionnement et assurant une fermeture étanche. Un dispositif de sécurité stoppe le temporisateur quand la réserve d'azote liquide est épuisée.

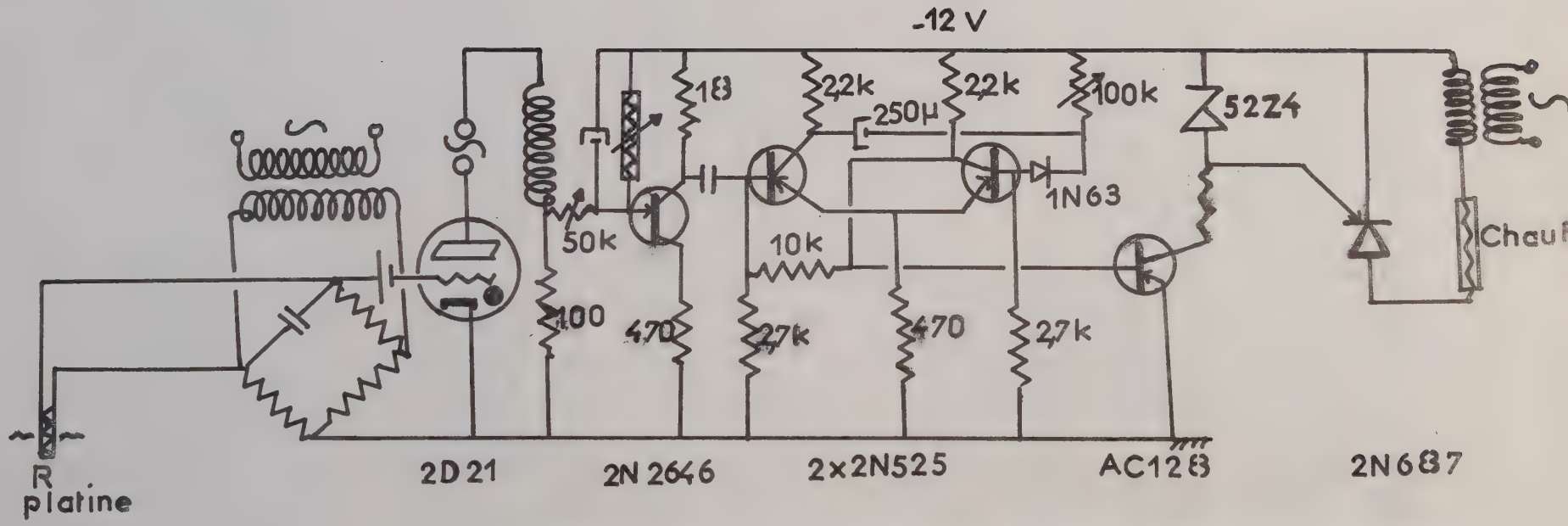

-12 V
18
22k
22k
100k
250µ
5Z24
1N63
50k
10k
100
470
27k
470
27k
Chauf
R
platine
2D21
2N2646
2x2N525
AC128
2N687

FIG. 2

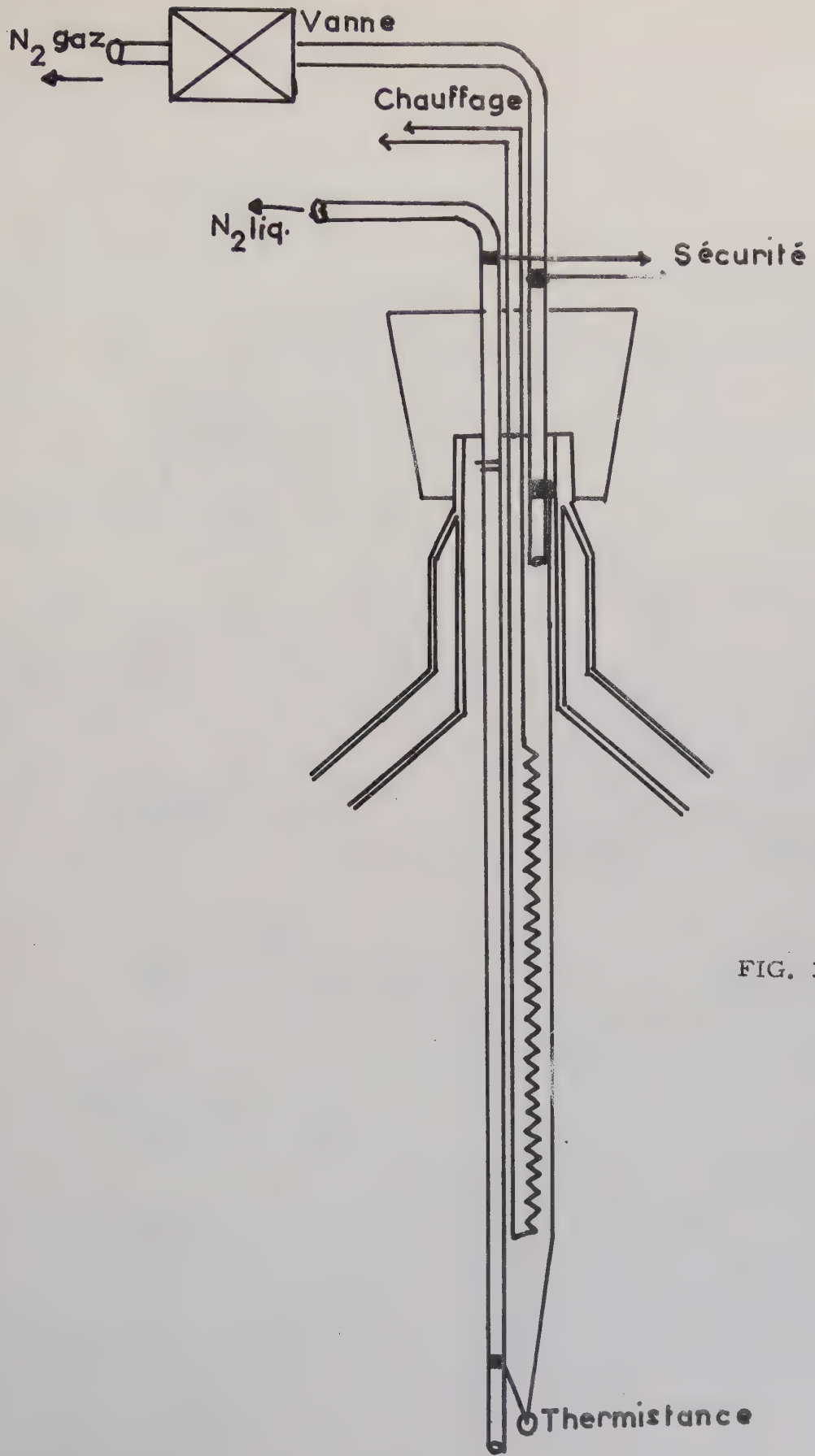
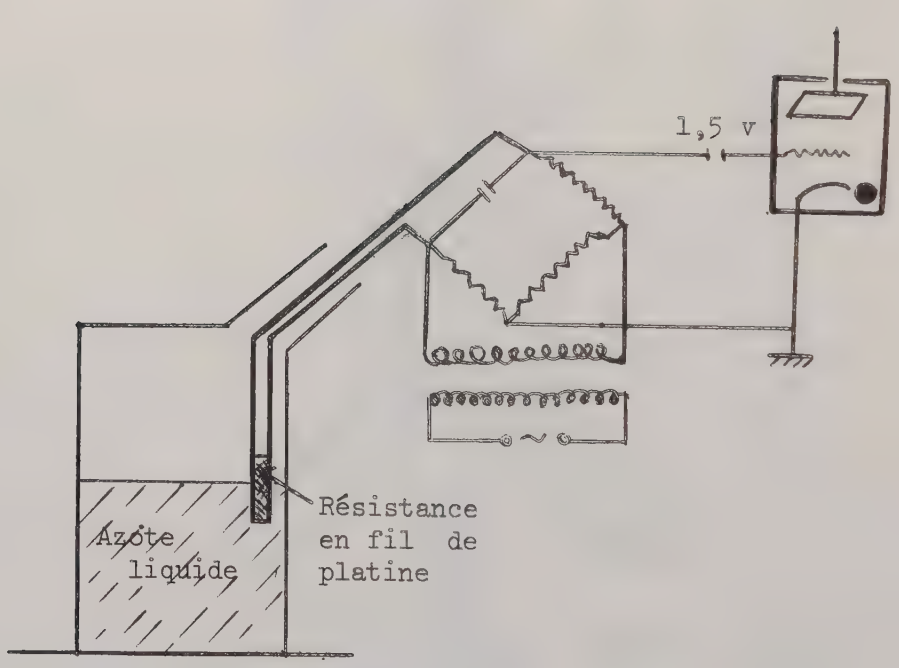


FIG. 3



COMMANDE DU THYRATRON A GAZ

ANNEXE III

CALCUL SIMPLIFIE DU LIBRE PARCOURS MOYEN, LORS DE LA CONDENSATION SOUS VIDE, D'UNE MOLECULE DE GAZ RESIDUEL DANS LE JET DES VAPEURS METALLIQUES

Nous considérons, figure 1, une source de surface s, faible devant la distance creuset-support, et une surface S de dépôt, située sur la normale à la source, du même ordre de grandeur. Une molécule de gaz résiduel (oxygène), dont le point de départ du libre parcours moyen est situé près de l'axe de symétrie, est animée d'une vitesse, égale à la vitesse moyenne des molécules gazeuses résiduelles, dirigée normalement à cet axe de symétrie.

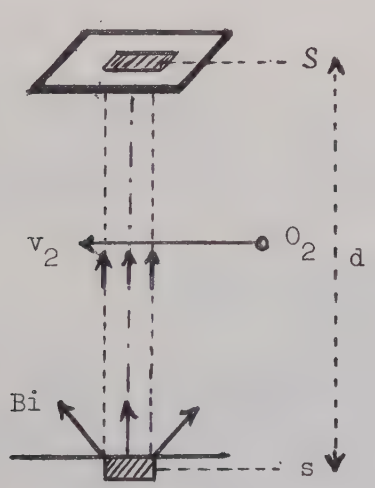


Figure 1

Nous allons calculer le libre parcours moyen de cette molécule dans ces conditions, de façon à prévoir quelle est l'importance de l'effet d'entraînement des vapeurs résiduelles par les vapeurs métalliques (3ème partie, page 74).

La valeur mesurée de la vitesse de condensation, permettant de calculer la température du creuset, donnera finalement une estimation du nombre d'atomes (78) de métal par unité de volume, et de leur vitesse moyenne. On pourra en déduire, après calcul de la vitesse moyenne des molécules gazeuses, le libre parcours moyen cherché.

1/ Calcul de la température du métal dans le creuset.

Si v_e est la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire la masse de métal évaporée par unité de surface émissive et par seconde, la quantité de métal se déposant sur une surface dS, inclinée de l'angle θ par rapport à la direction de dS laquelle fait un angle Φ avec la normale à la source, est donnée par l'expression :

$$dm = \frac{v_e s}{\pi} \frac{\cos \Phi \cos\theta}{d^2} dS \qquad (27)$$

Dans notre cas, la surface dS est dans la direction normale à la source et disposée parallèlement à celle-ci. La vitesse de condensation est donc :

$$\rho . v_c . dS = \frac{v_e \, s \, dS}{\pi \, d^2}$$

v_e est donc donné en fonction de v_c , lequel est déterminé expérimentalement, par l'expression :

$$v_e = \frac{\rho \pi \, d^2}{s} v_c$$

La formule de LANGMUIR (89) permet de déterminer la température du métal dans le creuset, nécessaire pour obtenir cette vitesse d'évaporation, soit si p_{Torr} est la pression de vapeur correspondante :

$$v_e = 585 \; a \; P_{Torr} \sqrt{\frac{M}{T}}$$

a est également égal à l'unité (27) tandis que M est la masse atomique, les vapeurs métalliques étant généralement monoatomiques (78).

Les tables donnant p_{Torr} en fonction de T (28) (29) (123) permettent de déterminer, connaissant la vitesse de condensation v_c, la valeur nécessaire de la température.

Dans le cas du Bismuth, M = 209, si on prend v_c = 200 Å/s la distance creuset-support étant de 20 cm, la vitesse d'évaporation v_e est alors $v_e = 24,2 \; 10^{-3}$ g cm^2/s et la température T correspondante est environ 1220° K.

2/ Vitesse moyenne d'un atome de Bismuth et nomtre d'atomes par unité de volume.

La température de la vapeur métallique s'échappant du creuset étant déterminée, l'ordre de grandeur de la vitesse moyenne d'un atome peut s'en déduire si on lui applique la théorie cinétique des gaz.

Soit : $v_1 = \sqrt{\frac{8\,kT}{\pi\,m}}$ dans le cas numérique considéré, on trouve :

$v_1 \# 3,5\ 10^2$ m/s.

Le nombre dn d'atomes de métal traversant par seconde une surface dS située à une distance z sur la normale à la source et parallèlement à celle-ci, est

$$d_n = \frac{v_e}{\pi} \frac{dS}{z^2}$$

Le nombre d'atomes par m^3 est donc approximativement

$$n_1 = \frac{1}{\pi} \frac{v_e}{z^2} \times \frac{1}{v_1}$$

Soit dans notre cas :

$$n_1 \# \frac{6,35\ 10^{20}}{z^2}$$

3/ Vitesse et libre parcours moyen de la molécule de gaz résiduel considérée.

La vitesse moyenne des molécules de gaz résiduel, celui-ci étant à la température ambiante, est

$$v_2 = \sqrt{\frac{8\,RT}{\pi\,M}}$$

soit, si on considère une molécule d'oxygène $v_2 = 4,5\ 10^2$ m/s.

Le libre parcours moyen, dans le cas simple considéré, est facile à calculer. La probabilité de choc est proportionnelle au volume du cylindre hachuré (figure 2, page suivante), le diamètre de la base de ce cylindre étant égal à la somme des diamètres des particules;.

($\frac{\sigma_1}{2}$ = 1,46 Å (59) , $\frac{\sigma_2}{2}$ = 1,83 Å (124) dans notre cas).

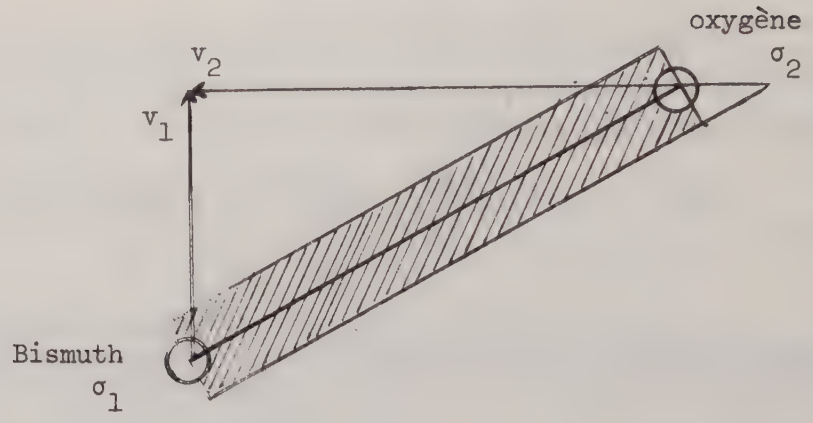


Figure 2

Le libre parcours moyen est alors $\lambda_2 = \frac{v_2}{n_1 V}$

Soit, dans le cas d'une molécule d'oxygène traversant le jet de vapeurs du Bismuth :

$$\lambda_2 = 0{,}374 \; z^2 \text{ cm}$$

BIBLIOGRAPHIE

1- THOMSON J. - Proc. Camb. Phys. Soc. 1901, 11, 120.

2- DINGLE Proc. Roy. Soc. Londres 1950, 201, 545.

3- FUCHS K. Proc. Camb. Phys. Soc. 1938, 34, 100 .

4- CHAMBERS R.G. Proc. Roy. Soc. 1950, A, 202, 378.
" Nature (Londres) 1950, 165, 239.

5- MAC DONALD D.K.C. et SARCINSON K. Proc. Roy. Soc. London, A 203, 223, 1950.

6- SONDHEIMER E.H. Phys. Rev. 1950, 80, 401.
" Adv. in Phys. 1952, 1, 1.

7- LOVELL A.C.B. Proc. Roy. Soc. A, 157, 311, 1936.

8- ANDREW E.R. Proc. Phys. Soc. 1949, A. 62, 77.

9- REYNOLDS F.W. STILWELL G.R. Phys. Rev. 1952, 88, 418.

10- CIRKLER W. Z. Physik 1957, 147, 481.

11- BARDEEN, COOVERT, MORRISON, SCHRIEFFER et SUN Phys. Rev. 1956,104,47.

12- ZEMEL J.N. et PETRITZ R.L. J. Phys. chem. Solids, 1959,8, 102.

13- SONDHEIMER E.H. Proc.Roy. Soc.(London) 1954, A 224, 260.
" J. Phys. Rad. 1956, 17, 201.

14- ENGLMAN R. et E.H. SONDHEIMER Proc. Phys. Soc. 1956, B 69, 449.

15- HAM F.S. et MATTIS D.C. IBM J. Res Develop 1960, 4, 2, 143.

16- Pour une revue du sujet consulter :
JAN J.P. SOLID STATE PHYS. 1957, 5, 1.

17- SEITZ F. Théorie Moderne des Solides, lib. MASSON, 1949.

18- LIFSHITZ I.M. Soviet Phys. J E T P, 1957, 4, 1, 41.

19- ABELES B. MEIBOOM S. Phys. Rev. 1956, 101, 544.

20- JONES H. Proc. Roy. Soc. (London) 1936, A 155, 111.
" " " 1938, A 164, 24.

21- LE BAS et GUERINOT C.R. Acad. Sci. 1962,254,878.

22- OLSEN J.L. Conférence de Louvain, 1961, 338.

23- FRIEDMAN A.N., KOENIG S.H. IBM J. Res. Develop. USA, 1960, 4, 2, 158.

24- Voir par exemple ROYER L. J. Phys. Rad. 1956, 17, 171.

25- CRITTENDEN E.C., HOFFMAN R.W., J. Phys. Rad. 1956, 17, 179.

26- YONTS OC et HARRISON D.E. J. Appl. Phys. 1960, 31, 1583.

27- HOLLAND L. "Vacuum Deposition of Thin Films" 4e ed. 1961.

28- ROBERTS R.W. et VANDERSLICE T.A. "Ultra High Vacuum and its applications" Prentice-Hall, 1963.

29- DUSHMAN S. "Scientific foundations of vacuum technique" Wiley Sons 2e ed. 1962.

30- Voir par exemple ROUARD P. J. Phys. Rad. 1956, 17, 184.
BLANC-LAPIERRE A. et PERROT M. Mémorial Sc. Alger, Gauthier-Villars ed. 1954.

31- LOSTIS P. C.R. Acad. Sci. 1955, 240, 2130.
" Revue d'Optique, 1959, 38, 1.

32- ITTNER W.B. "Physics of thin films" Volume 1, 1963, 236, Academic. Press.

33- MONTARIOL F. "Nouvelles propriétés phys. et chim. des métaux de très haute pureté". Coll. C.N.R.S. Paris 1959, p. 45.

34- GRUNEISEN E. Ann. Physik. 1933, 16, 530.

35- VOLGER J. Phys. Rev. 1950, 79, 1023.

36- ISENBERG I., RUSSEL B.R. et GREENE R.F. Rev. Sci. Instr. 1948, 19, 685.

37- KOPPE H. et BRYAN J.M. Can. J. Phys. 1951, 29, 274.

38- KOLACEK F. Ann. Physik. 1912, 39, 1491.

39- EVANS J. Phys. Rev. 1940, 57, 47.

40- LINDBERG O. Proc. of I R E; 1952, 1414.

41- AIGRAIN P. Ann. de Radioél. 1954, IX, 35.

42- JAGGI R. Helv. Phys. Acta. 1956, 29, 201.

43- LAMBERT G. Onde électrique, 1958, n^{os} 337-338, 38.

44- A. Von ETTINSGHAUSEN Ann. Physik 1887, 31, 737.
" " " " " 1888, 33, 126.
" " " Am. J. Sci. 1887, 3, 309.

45- NERNST W. Ann Physik 1887, 31, 760.
" " " Am. J. Sci. 1887, 3, 310.

46- LEDUC A. J. Phys. 1887, 6, 184 et 378.
" Compt. Rend. 1887, 104, 1783.

47- Voir par exemple "Conductibilité électrique" BLANC LAPIERRE et PERROT M. (30) et VODAR B. J. Phys. Rad. 1956, 17, 213.

48- DE BOER H.J. et KRAAK (H.H.) Rec. Trav. Chim.Pays - Bas. 1936, 55, 941 et 1937, 56, 739.

49- Voir par exemple BLANC LAPIERRE A. et NIFONTOFF N. - J. Phys. Rad. 1956, 17, 230.

50- BONFIGLIOLI G., COEN E., MALVANO R. Nuovo Cimento 1955, 2, 334 et GODEFROY L.R. Progress in Semicond. 1956, 1, 195.

51- OFFRET S. VODAR B. Conférence Louvain, 1961, p. 370.

52- ROUARD P. RASIGNI G. et RICHARD J. J. Phys. Rad. 1964, 25, 87.
PAYAN R. RASIGNI G. J. Phys. Rad. 1964, 25, 92.

53- SALARDENNE J. Thèse 3ème Cycle, Bordeaux 1961.

54- BOYLE W.S. et SMITH G.E. Progr. in Semiconductors 1963, 7, 1.

55- HEINE V. Proc. Phys. Soc. 1956, A69, 513.

56- SCHOENBERG D., UDDIN M.Z. Proc. Roy. Soc. 1936, A 156, 687.

57- JAIN A.L. Phys. Rev. 1959, 114, 1518.

58- OKADA T. J. Phys. Soc. Jap. 1956, 11, 89.

59- Handbook of Chemistry,Handbook Publishers,1956.

60- MOTT N.F. et JONES H. "Theory of the properties of metals and alloys" 1936 Clarendon Press.

61- WILSON A.H. "Théory of Metals" 1953 2^{e} ed. Cambridge Univ. Press.

62- IVANOV G.A. et PAPOV A.M. Soviet. Phys. Sol. State 1963, 5, 1040.

63- DRUMHELLER C.E. "4^{th} Nation. Symp. Vacuum Techn. Trans. Boston 1957", p. 27.
" J. Phys. Rad. 1964, 25, 198.

64- LEVERTON W.F. et DEKKER A.J. Phys. Rev. 1951, 81, 156.

65- BONFIGLIOLI G. COEN E. MALVANO R. Phys. Rev. 1956, 101, 1281.

66- COLOMBANI A. HUET P. C R Acad. Sci. 1957, 244, 755 et 865.

67- BUCKEL W. Zeit. Physik 1959, 154, 474.

68- MASAKUZU ISHIGURO et ATSUMARO UEDA Mem. Inst. Sc. Ind. Research. Osaka Univ. 1954, 11, (5.

69- SURHMANN R. WEDLER G. DIERK E.A. Proc . Inter. Conf. Brussels IV Magnet. opt. Properties 2" London 1960, 942.

70- FRITSCHE L. SEUFERT H. Z. Naturforsch A 1963, 18, 1013.

71- KIRCHNER F. Z. Physik 1932, 76, 576.

72- GROSS F. Z. Physik 1930, 64, 520.

73- BUSSEN W. GROSS F. et HERMANN K. Z. Physik 1930, 64, 537.

74- LANE C.T.,Phys. Rev. 1935, 48, 193.

75- BOUND M. et RICHARDS D.A. Proc. Roy. Soc. 1939, 51, 256.

76- BURTIN R. C.R. Acad. Sci. 1960, 250, 1998.

77- TURNBULL T.P. et WAREKOIS E.P. "Métal. Semicond. Mater. Proc. tech. Conf. Los Angelés Calif. 1961", p. 61.

78- LEVINSTEIN H. J. Appl. Phys. 1949, 20, 306.

79- FUJIKI Y. et SUGANUMA R. J. Phys. Soc. Japan 1954, 9, 144.

80- BOSWEIL FW.C. Proc. Phys. Soc. 1951, A 64, 465.

81- SALARDENNE J. J. Phys. Rad. 1962, 23, 133.

82- COLOMBANI A. et HUET P. C.R. Acad. Sci. 1957, 244, 1626.

83- BUSCH G. et TIECHE Y. Physique de la Matière Condensée 1963,1, 78.

84- HOWARD L.L. J. Appl. Phys. 1954, 25, 125.

85- VOLKENSTEIN Th. "Théorie électronique de la catalyse sur les semi-conducteurs" ed. Masson, 1961.

86- GRAY T.J. et SAVAGE SD Discuss. Faraday Soc. 1959, 28, 159.

87- SALARDENNE J. J. Phys. Rad. 1963, 24, 703.
" C.R. Acad. Sci. 1963, 257, 1058.

88- TYLER J.E. Rev. Sci. Instrum. 1947, 18, 367.

89- LANGMUIR I. Phys. Rev. 1913, 2, 329.

90- CASWELL H.L. "Physics of thin films" 1963, 1, 51. Academic Press.

91- INGERSOLL L.R. et HANAWALT J.D. Phys. Rev. 1929, 34, 972.

92- INGERSOLL L.R. Phys. Rev. 1929, 34, 1094.

93- BUSSEN W. et GROSS F. Z. Physik 1933, 86, 135.
" " " 1934, 87, 778.

94- THOMSON G.P. et COCHRANE W. "Theory and practice of electron diffraction" Mac Millan (New-York) 1939, p. 164.

95- BARRETT C.S. "Structure des métaux" 1957, p. 202, Dunod.

96- CALLEN H.B. J. Chem. Phys. 1954, 22, 518.

97- REITZ J.R.,Phys. Rev. 1957, 105, 1233.

98- BLAKEMORE J.S. LONG D. NOMURA K.C. et NUSSBAUM A. Progr. in Semicond. 1962, 6, 37.

99- RIGAUX C. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 805.

" Thèse Doct. Sci. Phys. Paris 1961.

100- ROTH H. Ad. in Semicond. Sci. Pergamon Press 1959, p. 525.

101- Mac KAY R.W. et GRAVELLE W.E. Canad. J. of Phys. 1961, 39, 534.

102- OANCHA K.G. TEODORESCU I. et KRISTJA P. Kristallografica S S S R. 1962, 7, 560.

103- LAGRENAUDIE J. Phys. Rad. 1952, 13, 308.

104- FUKUROI T. TANUMA S. et TOBISAWA S. Sci. Rep. Inst. Tôhoku Univ. 1949, A I, 365.

105- GHOSH, S.K.G. J. Phys. Chem. Sol. 1961, 19, 61.

106- BUI DINH VUONG Thèse de Doctorat d'Université Bordeaux 1963 et J. Phys. Rad. 1963, 24, 1071.

107- MAYER H. NOSSEK R. et THOMAS H. J. Phys. Rad. 1956, 17, 204.

108- KOENIGSBERG E. Phys. Rev. 1953, 91, 8 et 1955, 99, 615.

109- Mac DONALD D.K.C. Nature 1949, 163, 637.

110- FORSVOLL K. HOLWECH I. Phil. Mag. 1964, 9, 435.

111- MAC DONALD D.K.C. Phil. Mag. 1951, 42, 756.
et 1952, 43, 124.

112- PIPPARD A.B. "Advances in electronics and electron Phys". 6, 1. Acad. Press. 1954.
et Rep. on Progress in Phys. 1960, 23, 176.

113- Voir HEAVENS O.S. Rep. on progr. in Phys. 1960, 23, 1.
et GIACOMO P. J. Phys. Rad. 1964, 25, 237.

114- Voir par exemple : DUFOUR Ch. J. Phys. Rad. 1956, 17, 290.

115- OPPENHEIM U. et JAFFE J.H. J. Appl. Phys. 1953, 24, 1521.

116- KITTEL C. Introduction à la physique de l'Etat solide Dunod 1958.

117- JURETSCHKE H.J. LANDAUER R. et SWANSON J.A. J. Appl. Phys. 1956, 27, 838.

118- PASHLEY D.W. Phil. Mag. 1959, 4, 39, 316.

119- ZIMAN J.M. Adv. in Phys. 1961, 10, 1.

120- NORDHEIM I. Ann. Physik. Leipzig 1931, 9, 607.

121- BONFIGLIOLI G. COEN E. et MALVANO R. J. Appl. Phys. 1956, 27, 201.

122- Tables of Sine, Cosine and Exponential Integrals, National Bureau of Standards (1940).

123- CHAMPEIX R. Physique et Technique des tubes électroniques, p. 72. Dunod 1958.

124- BLOCH E. Théorie cinétique des gaz. Armand Colin 1951.

DEUXIEME THESE

LES LASERS DE PUISSANCE

Vu et approuvé
Bordeaux, le juin 1965
le Doyen de la Faculté des Sciences

R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le juin 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX